

グラフェンナノリボンのプラズマ合成と応用

著者	鈴木 弘朗
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	甲第18093号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00125211

博士学位論文

グラフェンナノリボンのプラズマ合成
と応用

Plasma Synthesis and Applications of
Graphene Nanoribbons

東北大学 大学院工学研究科 電子工学専攻

金子・加藤研究室

B5TD2508

鈴木 弘朗

Plasma Synthesis and Applications of Graphene Nanoribbons

Hiroo Suzuki

Department of Electronics Engineering, Tohoku University

ABSTRACT: Atomically thin materials such as graphene and other two-dimensional (2D) materials attract intense attention because of their prominent electrical and optical properties. The optoelectronic devices of 2D materials are also investigated for many years. Because of their extraordinarily small thickness, optoelectronic property is easily modulated by the contacted substrate. Especially, it is well known that SiO₂ substrate which is normally used as a substrate of 2D material devices suppresses the performance of their devices due to its inevitable surface roughness, indicating it is important to reduce the contact area between 2D material and substrate for high performance optoelectronic device. For this reason, the suspended structure is the best way for improving device performance because 2D materials do not touch a substrate in this structure.

Graphene nanoribbon (GNR), which consists of strips of graphene, is one of candidate for such atomically thin materials. It has a high carrier mobility, clear band gap, and spin-polarized edge state, which do not appear in other materials. This indicates that suspended GNR can provide a promising platform for a wide variety of scientific fields and applications. In our previous study, we have developed a novel bottom-up synthesis method for suspended GNRs that combines a Ni nanobar catalyst and advanced plasma processing. Site and alignment-controlled GNR growth with a suspended form can be realized. Although this technique has huge potential for the integration of suspended GNR devices, the GNR growth yield is very low, which strongly restricts its utilization in various studies. The unknown growth mechanism also makes it difficult to control the structures of the suspended GNRs, which is the critical issue to obtain better device performance.

In this study, we attempted to reveal the growth mechanism of GNRs aiming for the improvement of growth yield. Furthermore, optoelectrical application of GNRs were also investigated.

The growth mechanism of GNR from Ni nanobar was explained by stabilization of Ni nanobar under plasma CVD and its destabilization during cooling process with GNR growth based on experimental results and theoretical calculations. To investigate stability of Ni nanostructure, thin Ni film was utilized instead of Ni nanobar for the simplification. From this experiment, we found that stability of Ni increase under plasma CVD compared with thermal CVD. Focusing on the morphology of Ni particles formed under CVD, contact angles of Ni particles were lower under plasma CVD than that of from large amount of carbon supply under plasma CVD by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). From these results, stability mechanism of Ni nanobar can be explained by increasing wettability of Ni due to high carbon supply from the plasma source. The unique reaction of GNR and Ni during the cooling process can be explained by considering the phase diagram of Ni-

C. Just after cooling, GNR nucleates on the surface of Ni nanobar with the decrease of the temperature during the cooling process. Since carbon atoms in Ni are used to construct graphitic network in GNR, the density of carbon in Ni suddenly decreases. This low carbon density makes wettability of Ni low, resulting in the destabilization of Ni under the GNR by Plateau-Rayleigh instability or End pinching depending on initial structure of Ni nanobar. As a result, suspended GNR can be formed through this reactions.

Based on these, we realized a wafer-scale ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) high-yield synthesis (over 98 %) of suspended GNR arrays ($\sim 1,000,000$ GNRs) by precise adjusting of growth condition. Polarized Raman mapping measurements reveal the suspended GNR array includes uniform D-band to G-band intensity ratio with parallel polarization, which should denote the uniform edge structure with near zigzag rich orientation. Local-gate operation with this suspended GNR was also demonstrated, showing that various electrically addressable logic circuits can be fabricated on a large scale using this suspended GNR. Locally gate-tunable suspended GNR arrays with high electrical conductivity can open up a novel stage for both fundamental studies and practical applications of GNR in various optoelectrical, chemical and biological application fields in combination.

The optoelectrical application of GNRs array fabricated by above method was also investigated. Photo response measurement was carried out with GNRs array which has a field effect transistor (FET) configuration. The obvious photo response of GNRs array-FET under photo irradiation, and the unique behavior of current after photo irradiation were observed. The modified current after photo irradiation can remain its original value for a long period (over 3 days). This phenomenon is called as persistent photo conductivity (PPC). This is same kind of operation principal of non-volatile optical memory. From gate bias dependence of PPC, we found that the PPC originates from electron doping to GNRs array. By the systematic investigation, it was found Ni electrode functionalized in air or by O_2 plasma irradiation donates to electron doping to GNRs array. Generally, the origin of PPC can be understood due to hot carrier trapping in some trapping site in the device. Then, we investigated the trapping site in our GNR device with various measurements such as the absorption spectroscopy, atomic force microscopy, and XPS measurements. As a result, we revealed that $\text{Ni}(\text{OH})_2$ is formed on the surface of Ni electrodes after O_2 plasma functionalization. The photo-excited carrier trapping can happen in $\text{Ni}(\text{OH})_2$ on Ni surface, and persistent electron doping can occur to GNR, resulting in the appearance of PPC. Repeatable operation as a non-volatile optical memory of GNRs array-FET was also demonstrated. Since GNR-based PPC devices possess ultra-long decay time (3 day) and high environmental stability, our produced GNR device can be utilized for various optoelectrical applications.

目次

目次.....	I
記号表.....	IV
第 1 章 序論.....	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 グラフェン (Graphene)	3
1.3 グラフェンナノリボン (Graphene nanoribbon: GNR)	4
1.3.1 これまでのグラフェンの応用研究と GNR.....	4
1.3.2 GNR の電子状態.....	6
1.3.3 GNR の作製方法.....	8
1.3.4 GNR のデバイス応用に向けた課題.....	11
1.4 本研究の目的	13
1.5 本論文の構成	13
第 2 章 研究方法・実験装置	14
2.1 架橋グラフェンナノリボンの作製方法.....	14
2.1.1 Ni ナノバー触媒作製.....	14
2.1.2 急速加熱プラズマ CVD 法	17
2.2 マイルドプラズマプロセスによる機能化	18
2.3 測定方法・装置.....	19
2.3.1 走査型電子顕微鏡.....	19
2.3.2 ラマン分光分析法	20
2.3.3 原子間力顕微鏡.....	23
2.3.4 X 線光電子分光法	24
2.3.5 紫外可視分光光度計	25
2.3.6 半導体装置特性評価用四端子プローバー.....	26
2.4 計算による金属触媒状態解析	27
2.4.1 分子動力学シミュレーション	27

2.4.2	フェーズダイアグラム計算	29
第 3 章	プラズマ CVD による架橋 GNR の合成機構.....	31
3.1	金属触媒からのグラフェンの成長機構.....	31
3.2	架橋 GNR の合成モデル	32
3.3	冷却前高温下における Ni ナノバー構造の安定性	33
3.3.1	CVD 下における Ni 薄膜の安定性評価	33
3.3.2	CVD 下における Ni 粒子の濡れ性評価	39
3.3.3	XPS 測定による Ni 中炭素濃度測定.....	42
3.3.4	CVD 中 Ni ナノバーの相状態評価	44
3.3.5	プラズマ CVD 中 Ni ナノバーの安定化機構.....	47
3.4	冷却過程における架橋 GNR 形成機構	49
3.4.1	Ni-C の相分離と架橋構造形成機構	49
3.4.2	Ni ナノバーの液体不安定性	51
3.5	結論	55
第 4 章	架橋 GNR のウェハスケール集積化合成.....	56
4.1	架橋 GNR アレイの高効率合成	56
4.1.1	合成プロセス	56
4.1.2	合成条件最適化による合成効率向上	59
4.1.3	ウェハスケール集積化合成	61
4.1.4	架橋 GNR の形状と架橋構造.....	63
4.2	サイドゲートによる架橋 GNR のローカルゲート動作	65
4.3	偏光ラマン分析によるエッジ構造均一性の評価	68
4.3.1	架橋 GNR の偏光ラマン特性.....	68
4.3.2	偏光ラマン分光分析によるエッジ解析	71
4.3.3	GNR アレイのエッジ構造均一性評価	72
4.4	結論	73
第 5 章	架橋 GNR の光電子デバイス応用	75

5.1	グラフェンの光応答.....	75
5.2	架橋 GNR の光応答	76
5.2.1	架橋 GNR アレイ電界効果トランジスタ (FET)	77
5.2.2	ゲートバイアス依存性.....	81
5.2.3	照射光波長依存性.....	84
5.2.4	光強度依存性	86
5.3	Ni 表面機能化による PPC 発現.....	88
5.3.1	O ₂ プラズマによる PPC の発現.....	88
5.3.2	XPS による Ni 薄膜表面の元素分析	90
5.3.3	吸収分光分析による Ni 薄膜の光吸収測定	92
5.3.4	AFM による Ni 薄膜表面の表面形状観察	93
5.3.5	架橋グラフェンとの比較	94
5.4	PPC のメカニズム	95
5.5	架橋 GNR の不揮発メモリ応用	97
5.5.1	繰り返しメモリ動作の実証	97
5.5.2	GNR アレイメモリセルの配列.....	99
5.5.3	シングル GNR 光メモリの実証.....	100
5.5.4	他論文との比較.....	102
5.6	結論.....	104
第 6 章	結論.....	106
A	付録.....	107
A.1	GNR の電気伝導特性	107
A.1.1	GNR の電気伝導機構.....	107
A.1.2	架橋 GNR の電気伝導機構解析	107
A.1.3	結論	119
A.2	架橋 GNR のデバイス構造制御	121
A.2.1	Ni ナノバー構造揺らぎ制御による架橋 GNR の構造制御合成.....	121
A.3.2	異なる幅の GNR によるヘテロ接合	124

A.3.3 結論	126
参考文献	127
謝辞	134
研究業績	137
査読付き投稿論文	137
<筆頭著者論文>	137
<共著者論文>	137
国際会議口頭発表	137
国際会議ポスター発表	137
国内学会・シンポジウム口頭発表	138
国内学会・シンポジウムポスター発表	139
その他	139
受賞歴等	139

記号表

物理定数

h	プランク定数
\hbar	ディラック定数
K	ボルツマン定数
R	気体定数

第 1 章

E	グラフェン中電子のエネルギー
\vec{k}	グラフェン中電子の波数ベクトル
v_F	グラフェン中電子のフェルミ速度
w_a	アームチェアグラフェンナノリボンの幅
Δ_a	アームチェアグラフェンナノリボンのバンドギャップエネルギー

第 2 章

E_{pe}	光電子のエネルギー
ν	光の周波数
E_B	電子の結合エネルギー
V_D	ドレイン-ソース電圧
V_G	バックゲート電圧
I_{DS}	ドレイン-ソース電流
α	接触角
H	液滴中心の高さ
r	液滴の半径
x_1	液滴の高さ
x_2	液滴接触断面の半径
G_m^{liquid}	液相のギブスエネルギー
$G_{Ni}^{0,liquid}$	純ニッケルの液相におけるギブスエネルギー
$G_C^{0,liquid}$	純炭素の液相におけるギブスエネルギー
x_{Ni}	ニッケルのモル分率

x_C	炭素のモル分率
T	温度
$L_{C,Ni}^{liquid,v}$	炭素とニッケルの相互作用パラメータ
G_m^{fcc}	fcc 相のギブスエネルギー
$G_{Ni:C}^{fcc}$	fcc 相におけるニッケルのギブスエネルギー
$G_{Ni:Va}^{fcc}$	fcc 相におけるニッケル-炭素から成る化合物のギブスエネルギー
y_C	第二副格子における炭素のサイトフラクション
y_{Va}	第二副格子における欠乏のサイトフラクション
$L_{Ni:C,Va}^{fcc,v}$	第二副格子における炭素と欠乏の相互作用パラメータ

第 3 章

T_{CVD}	CVD 温度
t_{CVD}	CVD 時間
$S_{Ni,Before}$	CVD 前のニッケル薄膜の被覆率
$S_{Ni,After}$	CVD 後のニッケル薄膜の被覆率
S_{Ni}	ニッケル薄膜の被覆率
S_{Si}	シリコン基板の被覆率
ΔS_{Ni}	ニッケル薄膜の被覆率の変化
v_{Ni}	ニッケル薄膜の被覆率の変化速度
J_S	原子流れの流速
κ_S	曲率
D_S	表面拡散係数
γ	表面エネルギー
Ω	原子のモル体積
n	体積当たりの原子数
V_n	原子流れの速度
t_c	マス-シェディングによる薄膜の分裂に要する時間
γ_S	液体の表面張力
γ_{SL}	液体-基板の表面張力
γ_L	基板の表面張力

$\gamma_{\text{Fe}}^{\text{lv}}$	Fe の表面張力 $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{lv}}$
d	ナノ粒子の直径
$a_{\text{v,d}}$	直径 d のナノ粒子の原子当たりの平均凝集エネルギー
a_{v}	バルク状態の凝集エネルギー
T_{m}	融点
T_{mb}	バルク状態の融点
T_0	加熱プロセス温度
σ_{sl}	固体-液体間のエネルギー
H_{f}	融解エンタルピー
ρ_{s}	固体の密度
F	キャピラリーフォース
w	GNR 幅
Oh_{R}	オーネゾルゲ数
μ	液体の粘性
ρ	液体の密度
R_0	一次元液体の半径
L	一次元液体の長さ
Γ	アスペクト比
k_{max}	拡張摂動における一次元方向の波数
λ_{PR}	PR 不安定性の波長

第 4 章

T_{IF}	初期炉温度
T_{IS}	初期基板温度
t_{heat}	基板挿入後加熱時間
t_{CH_4}	プラズマ生成前 CH_4 導入時間
t_{p}	プラズマオン時間
t_{cool}	炉開放後基板保持時間
P_{H_2}	H_2 雰囲気下ガス圧力
$P_{\text{H}_2+\text{CH}_4}$	H_2+CH_4 雰囲気下ガス圧力

t_{Ni}	Ni ナノバー膜厚
P_{RF}	高周波電源電力
Y_{GNR}	GNR の合成効率
V_{CNP}	電荷中性点における V_{G}
V_{SG}	サイドゲート電圧
η	サイドゲートの変調効率
\vec{P}	偏光ベクトル
I	ラマン強度
I_{D}	D バンド強度
I_{G}	G バンド強度
$I_{2\text{D}}$	2D バンド強度
\vec{k}_{a}	アームチェアエッジの弾性散乱による波数ベクトル
\vec{k}_{z}	ジグザグエッジの弾性散乱による波数ベクトル

第 5 章

λ	光の波長
I_{dark}	ダーク下における電流
I_{on}	光照射下における電流
I_{off}	光照射後における電流
I_{temp}	短寿命な光電流
I_{per}	長寿命な光電流
g_{m}	相互コンダクタンス
g_{m}^{e}	電子の相互コンダクタンス
g_{m}^{h}	ホールの相互コンダクタンス
P_{in}	入射光強度
E_{photon}	入射光エネルギー
E_{g}	バンドギャップエネルギー
I_{pc}	光電流
t_{photo}	光照射時間
η_{PPC}	持続光伝導率の効率

E_{total}	総流入エネルギー
R_e	メモリ消去率
I_{write}	メモリ書き込み電流
I_{eras}	メモリ消去電流
I'_{dark}	メモリ消去後のダーク電流
ΔR	O ₂ プラズマ照射前後の抵抗値変化

付録

G	コンダクタンス
G_0	量子コンダクタンス
G_{RT}	室温におけるコンダクタンス
$G_{15\text{K}}$	15 K 下におけるコンダクタンス
R_c	I_{DS} の変化率
I_{ON}	オン電流
I_{OFF}	オフ電流
w	GNR の幅
l	GNR の長さ
N_w	GNR 幅方向のセグメント数
N_l	GNR 長さ方向のセグメント数
p	1 セグメントへの欠陥導入確率
P	GNR 軸上の少なくとも一か所以上に欠陥が導入される確率
G_{min}	コンダクタンスの最小値
R	抵抗
R_{ph}	フォノン散乱による抵抗
R_{def}	残留抵抗
θ	デバイ温度
λ_{init}	Ni ナノバーの初期揺らぎ長
R_{NP}	Ni 粒子の直径

略語

GNR	グラフェンナノリボン
CNT	カーボンナノチューブ
CVD	化学気相堆積
SEM	走査型電子顕微鏡
TEM	透過型電子顕微鏡
XPS	X 線光電子分光法
AFM	分子間力顕微鏡
UV-Vis	紫外可視分光光度計
STM	走査型トンネル顕微鏡
LEED	低速電子線回折
VRH	可変領域ホッピング
FET	電界効果トランジスタ
MD	分子動力学
EP	エンドピンチング
PR	レイリー-プラトー
PPC	持続光伝導率
LDA	局所密度近似

第1章 序論

1.1 はじめに

現代の情報化社会ではパソコンやスマートフォン等の電子デバイスが広く普及しており、人々の生活に無くてはならないものになっている。これらデバイスの普及にはシリコンを用いた半導体デバイスの高性能化が大きく貢献してきた。これまでの半導体デバイスの性能向上は主にデバイスのサイズを微細化することで実現されてきた。例えばトランジスタはそのサイズを微細化することで高速スイッチング動作と低消費電力化が実現可能であり、この原則はスケールリング則と呼ばれている。この原則に則り現在では原子が数個分程度の大きさしか持たない数 nm オーダーサイズのトランジスタチャネルが実現されているが、一方でこのようなサイズは加工技術の限界に達しているといえる。さらにこのサイズは量子力学的には電子の波動関数の広がりと同程度の大きさであり、電極からチャネルに注入された電子の存在確率が対向電極にも存在してしまう。このようなトンネル効果と呼ばれる量子力学的な振る舞いによって電子がチャネル領域を通過してしまい、トランジスタとしての動作が困難になる。このような背景から今後、デバイスの高性能化に向けては微細化とはまた異なる方向性のアプローチが必要であると考えられる。そのアプローチの一つは新しい物理特性をもつチャネル材料を開発し、これまでと異なる動作原理によってデバイスを動作させることである。

近年、シリコンと構造や物理特性が全く異なるグラフェンという物質が新しい電子デバイスの材料として注目を集めている[1-2]。グラフェンは炭素の六員環構造で構成される二次元シート材料である（図 1-1(a)）。グラフェン中の電子は質量の無いディラック粒子のような振る舞いをするため、シリコン等の従来の電子材料と比べキャリア移動度が著しく高い。またスピンと呼ばれる電子の角運動量が非常に長い距離に渡って拡散することができるなどといった、これまでの材料にはなかった物性を有している。そのため従来のデバイスとは異なる動作原理で従来性能を凌駕する高性能デバイスが実現できる可能性がある。一方でこのような新しい電子材料の開発に向けては課題が多く残されている。なぜなら、新しい電子材料は従来のものと比べ特性が大きく異なり、その作製に向けても全く新しい技術が必要とされているためである。

本研究ではこのような課題に対し、プラズマと呼ばれる特殊な物質の状態を活用したプラズマプロセスに注目している。プラズマとは正の電荷をもつイオンと負の電荷をもつ電子から構成される状態であり物質の第四の状態と呼ばれている。このプラズマを用いたプラズマプロ

セスでは非平衡状態の特異な反応場を創り出すことが可能である。例えばガス温度に比べプラズマ中の電子温度のみが非常に高い非平衡プラズマをプロセスに用いた場合には、反応性の高い化学活性種を低温の反応場に創り出すことが可能である。このようなプラズマによる非平衡反応場を利用することで従来と全く異なるプロセスが可能であり、グラフェン等の新しい材料の開発に大きく貢献することが期待される。

本研究ではこのようなプラズマプロセスを用いた、短冊状の一次元グラフェンであるグラフェンナノリボンと呼ばれる全く新しい電子材料の合成と応用に関する研究を行った。

1.2 グラフェン (Graphene)

グラフェンは炭素の六員環構造で構成される二次元シート材料である (図 1-1) [1-3]. グラフェンの研究は 2004 年に発見されてからわずか 6 年後の 2010 年に発見者であるマンチェスター大学の Geim 氏と Novoselov 氏にノーベル物理学賞が与えられ, 現在においても世界中で注目されている物質である. グラフェンがもつ特異な物性は, 通常物質と大きく異なるエネルギーバンド構造に起因している. グラフェン中の電子の分散関係は以下の式で表される.

$$E(k) = \pm \sqrt{3 + 2 \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right)} \quad (\text{式 1-1})$$

ここで $E(k)$ は電子のエネルギー, $\vec{k} = (k_x, k_y)$ は電子の波数ベクトル, a は炭素原子間の距離である. また K 点付近に注目すると以下のような円錐状の分散を得ることができる.

$$E(k) = \pm \gamma |\vec{k}| \quad (\text{式 1-2})$$

この線形関係をもつ分散関係は質量ゼロのニュートリノ粒子の分散関係と同じで, 電子の速度は波数によらずフェルミ速度 v_F は $v_F = \gamma/\hbar$ であり, 光速の 1/300 程の高速である. このようにグラフェン中の電子は非常に高速で伝導することが可能であり, 非常に高い移動度をもつ超高速トランジスタへの応用が期待されている, またこのような特異なバンド構造により電気輸送特性だけではなく, 光学特性やスピン輸送特性も通常とは異なる振る舞いが予測されている. さらにグラフェンは原子層の厚みをもつため透明で, かつフレキシブルであるため, その電子デバイス応用が強く期待されている材料である.

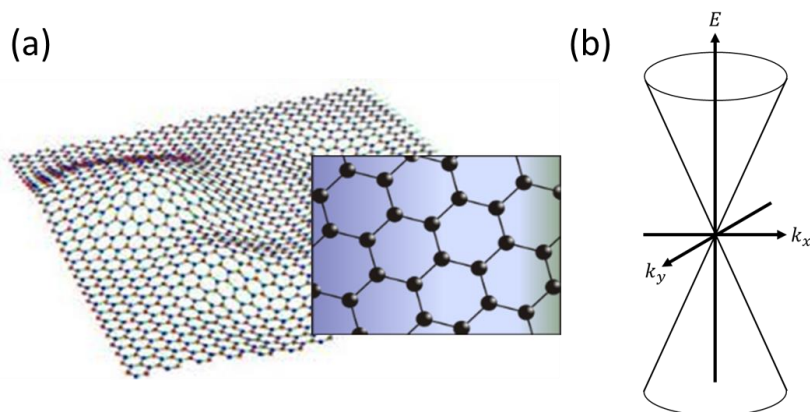


図 1-1: (a) グラフェンの模式図. (b) グラフェンの K 点付近におけるエネルギー分散関係.

1.3 グラフェンナノリボン (Graphene nanoribbon: GNR)

GNR はナノメートル幅を持つ短冊状の 1 次元グラフェンである。幅がナノメートルオーダーになることによって量子閉じ込めが起き、通常のグラフェンとは異なる電子状態を有することが明らかになっている。特にその物性はエッジの構造（アームチェア、ジグザグ）によって大きく異なり、半導体特性やエッジ局在スピン等のグラフェンにはない興味深い物性が予測されている。本節ではこれまでのグラフェン研究と GNR の物性について述べる。

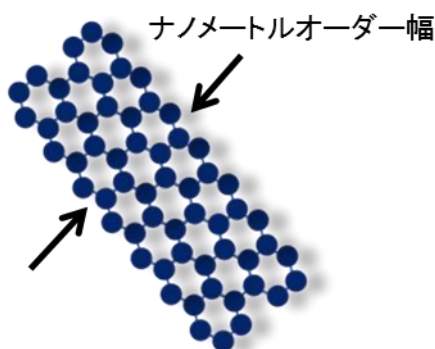


図 1-2: GNR の模式図.

1.3.1 これまでのグラフェンの応用研究と GNR

グラフェンが発見された当初はグラファイト片からスコッチテープを用いてグラフェンを剥離する機械的剥離法によって単結晶グラフェンが作製され、その物性について詳細な研究が行われてきた。この手法においては高品質なグラフェンが得られる一方で大面積領域でグラフェンを得ることが困難であり実際のデバイス応用は困難であった。そこでニッケル (Ni) や銅 (Cu) や金属箔や金属薄膜を触媒とした化学気相堆積法 (CVD) 法によって、大面積で高品質なグラフェンを合成する方法が開発され[4-6]、グラフェン応用研究が大きく前進した。

一方で、グラフェンの電子デバイス応用、特に半導体デバイスとしての応用を考えた際はグラフェンがバンドギャップを持たないことが大きな障壁になっていた。そのためグラフェンにバンドギャップを発現させる試みがいくつかなされた。代表的な手法としては二層グラフェンに垂直電界を印加する方法である[7]。この手法では印加電圧を変化させることによって 0-250 meV の範囲でバンドギャップを制御させることが可能である。一方で現実的に二層グラフェンを大面積で合成することは非常に困難であり、精密な CVD 合成の制御が求められる[8]。一方グ

ラフェンの幅をナノメートルオーダーにした GNR においてもバンドギャップが発現することが明らかになっており、5 nm 程度の幅をもつアームチェア型の GNR では 250 meV 程度のバンドギャップを有することが理論的に予測されている[9]。そのためグラフェンの構造をナノスケールで制御する手法が盛んに研究されるようになってきている。また GNR はナノメートル幅による量子閉じ込め効果によって、半導体特性以外でもグラフェンと全く異なる物性を発現するということが明らかになってきており、これまでのデバイスとは全く異なる動作原理を用いたデバイスの実現が期待されている。一方でこれらの実現に向けてはナノスケールを超えたアトミックスケールでの構造制御が課題となってきた。

これらの背景からグラフェン応用研究はナノスケール・アトミックスケールでの制御が必要不可欠な新しい時代に入っているといえ、GNR の作製手法の開発やその物性研究が益々重要になってきている。

1.3.2 GNR の電子状態

GNR の電子状態は GNR のエッジ構造 (アームチェア, ジグザグ) によって大きく異なる. 本項では両者についてそれぞれ述べる.

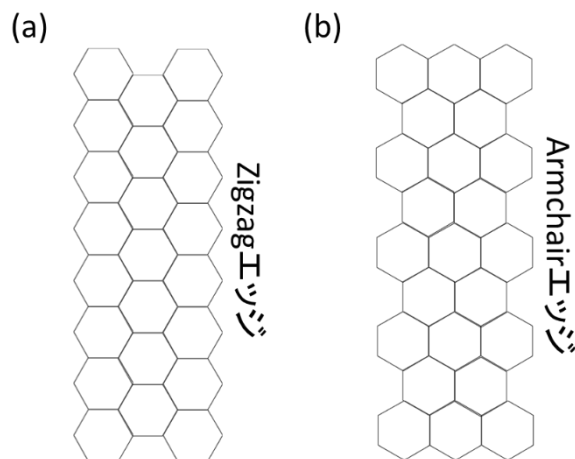


図 1-3: (a) ジグザグ型, (b) アームチェア型 GNR の模式図.

1.3.2.1 ジグザグ型 GNR の電子状態

ジグザグ型 GNR とは図 1-3(a)のようなジグザグエッジ構造を持つ GNR である. ジグザグ型 GNR においては電子密度がエッジに局在している. さらに対向するそれぞれのジグザグエッジにおいて電子スピンのアップ・ダウンの反対方向にスピン局在しており, 強磁性的なエッジ状態が実現されている[10]. なおこのような状態がジグザグ型 GNR における基底状態で, 合計スピンとしてはゼロとなっている. またこのような状態に外部電界を GNR 軸に対して垂直, 面方向に対して平行の電界を印加することで, 左右のエッジにおけるスピンのバランスが変化し, 片方のスピンの状態しか存在しないスピン偏極した状態を創り出すことができると予測されている[11]. またこのようなスピン偏極はエッジへの異原子分子の修飾[13-14]や軸に対して非対称な構造の作製[12]によっても発現することが知られている. またスピンの完全に偏極した状態をハーフメタルと呼び, スピン偏極した状態を利用して片方のスピン流を生成したり, 片方のスピンのみを透過したりするという特性がある. またこのようなハーフメタル特性そのためジグザグ型 GNR はスピントリカクタ[15-16]やスピントリカクタ[17-18]のような次世代スピントロニクス材料, さらにエッジ局在状態を利用した量子コンピュータ応用[19]が期待されている.

1.3.2.2 アームチェア型 GNR の電子状態

アームチェア型 GNR とは図 1-3(b)のようなアームチェアエッジ構造を持つ GNR である。アームチェア型 GNR においてはジグザグ型 GNR に比べてバンドギャップが大きいことが知られている[20-21]。また炭素原子の二量体を a 個並べた、幅 w_a のアームチェア型 GNR である N_a -AGNR のバンドギャップエネルギー Δ_a は $\Delta_a \sim w_a^{-1}$ という関係があり、幅が狭くなるほどバンドギャップエネルギーが大きくなることがわかる[20]。またタイトバインディング法と局所密度近似法によって 1 nm 以下の幅をもつアームチェア型 GNR においては 2.0~2.5 eV 程度のバンドギャップエネルギーが予測されている。

1.3.3 GNR の作製方法

GNR の作製方法は様々な方法が報告されている。本項では主な GNR 作製方法とそれらの特徴について述べる。

1.3.3.1 リソグラフィー法

リソグラフィー法とは主に光や電子に対し得て構造変化するレジストと呼ばれるポリマーを用いてナノ構造を形成し、そのレジストパターンをカバーとして用いプラズマエッチングを行い薄膜材料を加工する一般的な手法であり、半導体デバイス作製には欠かせない手法である。この手法を用いることで剥離グラフェンや CVD グラフェンを GNR の形状に加工することが可能である。この手法の利点としては任意の形状の GNR を作製できる点、一般的な半導体プロセスとの相性が良い点等が挙げられる。一方でレジストや有機溶媒の残留やエッチングによるエッジ欠陥が発生してしまう問題があり、GNR 本来の物性を観測することが難しいという問題がある。GNR 研究初期ではリソグラフィー法で作製された GNR の物性が議論されており、特にサイズが不規則なクーロンダイヤモンドや可変領域ホッピング (VRH) 伝導など、GNR の不純物や欠陥に起因する特性が報告されている[22-24]。またこの手法を用いた場合の最小 GNR 幅はリソグラフィプロセスの加工サイズに依存しており、10 nm 程度が最小であると考えられている。

1.3.3.2 シリコンカーバイド (SiC) 昇華法

通常のグラフェンを合成する手法の一つとしてシリコンカーバイド (SiC) 熱昇華法がある[25-26]。この手法は SiC ウェハを高真空中で 1300-1500 °C で加熱することで、シリコン (Si) が昇華し残った炭素 (C) が結合することで SiC 表面にグラフェンが形成するというものである。GNR を形成する場合は SiC 上にリソグラフィとエッチングによって段差を形成し、1200-1300 °C 程度の高温で加熱することによってある特定の面方位を持つナノファセットを形成する。そこに 1450 °C で加熱を行うことでナノファセットから優先的に GNR を形成されるという方法である[27]。SiC 昇華法で形成した GNR においてはキャリアの無散乱衝突であるバリスティック伝導が観測されており、非常に高品質な GNR が作製可能であると考えられている[28]。一方でこの方法を用いた場合では SiC 以外の基板上に GNR を形成することができないという欠点がある。

1.3.3.3 カーボンナノチューブの展開

カーボンナノチューブとはグラフェンを同心円状に巻いた一次元構造をもつナノカーボン的一种である。このカーボンナノチューブを逆に展開することができれば GNR を作製すること

が可能である。展開する方法としては化学的に欠陥を導入する方法[29]やイオンエッチング[30]によって欠陥を導入し展開する方法が報告されている。また特に Dai 氏のグループによって作製された GNR はスムーズなエッジを有しており、低温で非常に明瞭にクーロンブロッケードや近藤効果などの量子細線にみられるような量子輸送現象の観測に成功している[31]。一方でデバイス化に関しては作製された GNR の構造と電気伝導特性が均一ではないことと、位置制御が困難であるといった欠点が残されている。

1.3.3.4 有機化合物合成

近年有機化学合成による GNR の作製方法が注目を集めている。この手法は数個のベンゼン環から構成される前駆体を金 (Au) 基板表面に蒸発によって付着させ、加熱することによって GNR をボトムアップ的に合成する手法である。また Au 上で前駆体同士が結合させる箇所にあらかじめ臭素 (Br) を結合させておくことで、加熱によって Br が取れた結合同士が選択的に結合し GNR が合成される。この方法を用いることによってアトミックスケールで GNR の構造を制御することが可能であり、数ナノメートル幅のエッジ制御された GNR のアームチェア型 GNR、ジグザグ型 GNR の合成にそれぞれ成功している[32-33]。また走査型トンネル顕微鏡 (STM) によってジグザグ型 GNR の状態密度を測定したところ、エッジ付近における状態密度の局在が観測され、シミュレーションの結果と非常に一致する結果が得られている。また異なる二種類の前駆体を組み合わせることによって p 型と n 型の GNR が接合した GNR のヘテロ接合の作製に成功している[34]。この手法の課題としては位置制御が難しいこと、長い GNR の合成が難しいことが挙げられ、デバイス応用に向けて課題となっている。

1.3.3.5 金属表面上への熱化学気相堆積法

通常金属薄膜触媒を用いたグラフェンの合成と同様な方法で GNR を合成する手法が報告されている。この手法においては触媒として結晶方位が揃った Cu[35]、Ni[36]、ゲルマニウム (Ge) [37]等の金属薄膜を用いる。この手法では特定の結晶方位上でのグラフェンの異方性成長を利用して GNR の合成を実現している。特に Ge を用いた場合はアームチェア型 GNR が合成されることが低速電子線回折 (LEED)、STM の測定から明らかになっており、室温では数十程度の On/Off 比を有していることが分かっている。一方でデバイス応用に向けては金属触媒表面から絶縁基板上への転写が必要不可欠であるため、欠陥の導入や不純物の残留が懸念される。また位置制御合成も困難であるという欠点がある。

1.3.3.6 ナノバー触媒を用いたプラズマ CVD 法

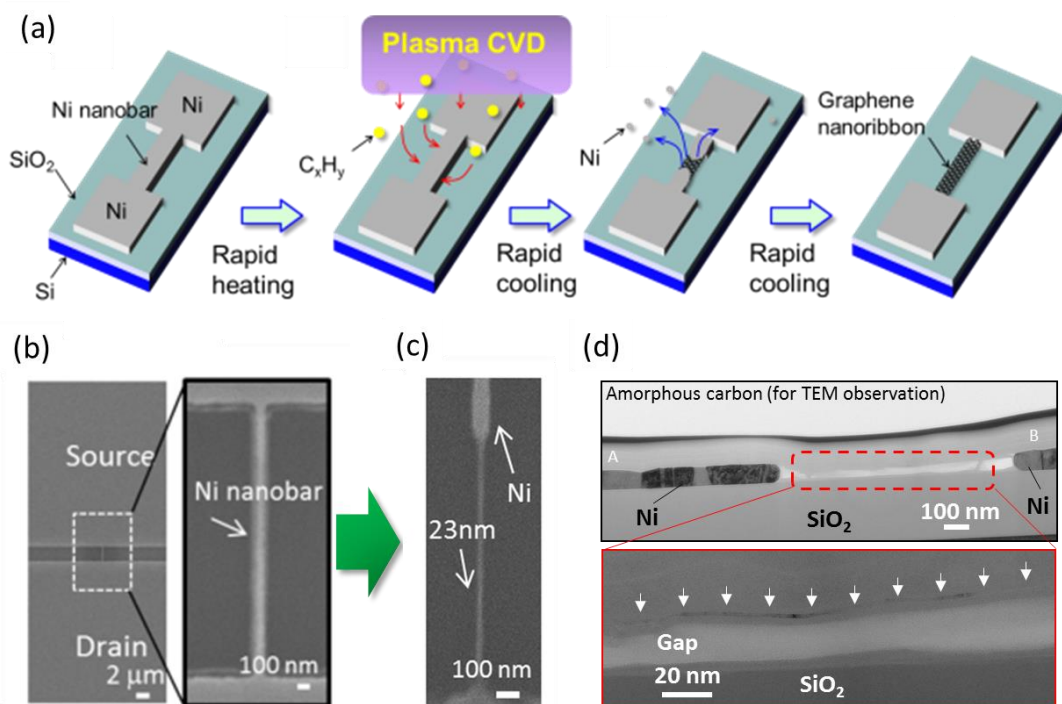



図 1-4: (a)急速加熱プラズマ CVD による Ni ナノバーからの GNR 合成の模式図. (b)Ni ナノバーの SEM 像. (c)合成された GNR の SEM 像. (d)合成された GNR の断面 TEM 像.

通常の熱 CVD 法にプラズマを組み合わせたプラズマ CVD 法による金属薄膜触媒上へのグラフェン合成は多数報告されている[38-42]. 一方で, 本研究グループではこれまで, 触媒として金属薄膜ではなく, 一次元バー構造に加工した Ni のナノバー構造を用いてプラズマ CVD を行い GNR を合成する手法を開発した (図 1-4(a)) [43]. さらに GNR 合成後, Ni ナノバー構造 (図 1-4(b)) は消失しており, GNR が露出し Ni 電極と接合している構造を形成している (図 1-4(c)). この構造を詳細に断面透過型顕微鏡 (TEM) により観察したところ, GNR は基板とは接触しておらず, Ni 電極に架橋した中空構造を形成していることが明らかになっている (図 1-4(d)). 架橋構造を有するグラフェンは基板との相互作用が無く基板からの不純物散乱が無いため, 電気伝導特性が基板上と比べて優れていることが知られており[44-45], GNR の架橋構造を基板のエッチング無しで直接合成できる点はデバイス応用に向けて有利な点であるといえる. また架橋構造を用いたナノエレクトロメカニカルシステム (NEMS) 応用も期待できる[46-47]. 電気特性に関しては低温で 10^3 程度の On/Off を有することが分かっているが, コンダクタンスの温度依

存性が VRH 伝導を示しているため、GNR の欠陥等による不純物準位の形成に起因すると考えられる。またこの手法では絶縁基板上の狙った位置に架橋 GNR を位置制御合成できるという点でデバイス応用に向けて非常に有利である。また合成後にリソグラフィプロセスを必要とすることなく、電界効果トランジスタ (FET) として動作させることができる利点がある。一方で、合成機構が全く不明であるため、GNR の合成機構の解明と合成効率の向上が課題となっている。

1.3.4 GNR のデバイス応用に向けた課題

GNR のデバイス応用に向けて解決しなければならない課題がいくつかある。以下にデバイス応用に必要な技術要素をまとめる。

- 
- ① 結晶性が高い GNR 作製する技術
 - ② GNR の幅、長さを制御する技術
 - ③ GNR のエッジ構造を制御する技術
 - ④ GNR を絶縁基板上に位置制御し配列する技術

これまでの GNR 研究の現状としては上記の①-⑤の技術要素をすべて満たすものは全く無いのが現状である。表 1-1 に示すようにそれぞれの手法で優れている点と欠点があり一長一短であることがわかる。例えば手法 D はアトミックスケールでの GNR の構造を制御することができる非常に優れた手法であるが、現状では Au 基板上にランダム GNR が並んでしまい、技術要素④を全く満たすことができない。一方で位置制御が可能で従来の半導体プロセスとの相性の良い手法 A においてはプロセス中の GNR への欠陥導入によって GNR の結晶性が低下してしまい技術要素①を満たすことができないことがわかる。ここで Ni ナノバー触媒を用いたプラズマ CVD 合成である手法 F に注目すると、絶縁基板上に成長したままの GNR を直接に位置制御合成できる点で、他の手法に比べて応用に向けて大きな利点を有していることがわかる。そこで本研究では手法 F の Ni ナノバー触媒を用いたプラズマ CVD 合成によって GNR のデバイス応用研究を進める。このように本手法はデバイス応用に向けて有利な方法であるが、一方で、Ni ナノバーが架橋 GNR に合成過程で置き換わるという合成であるため、非常に特異なメカニズムによって合成されている可能性がある、そのため GNR の安定した合成へ向けては、このような特異な合成メカニズムを解明する必要がある。

表 1-1: GNR 作製手法の比較

手法	特徴
A リソグラフィによるグラフェンのエッチング	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 任意の形状が作製可能 ➤ 不純物・欠陥の導入による性能劣化
B カーボンナノチューブの展開	<ul style="list-style-type: none"> ➤ スムースなエッジを作製可能 ➤ 位置制御が困難
C SiCの熱昇華法	<ul style="list-style-type: none"> ➤ バリステック伝導を示す ➤ SiC上にのみ形成可能
D 有機化学合成	<ul style="list-style-type: none"> ➤ エッジ制御が可能 ➤ 非常に幅の狭いGNRが合成可能 ➤ 位置制御が困難 ➤ 長いGNRの作製が困難
E 金属薄膜上CVD合成	<ul style="list-style-type: none"> ➤ エッジ制御が可能 ➤ 位置制御が困難 ➤ 転写プロセスが必要
F Niナノバー触媒を用いたプラズマCVD合成(本手法)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 位置制御が可能 ➤ 架橋構造をもつ

1.4 本研究の目的

前述の通り本研究では Ni ナノバー触媒とプラズマ CVD を組み合わせた手法を用いて GNR のデバイス応用について研究を行う。デバイス応用に向けては合成メカニズムの解明, GNR の高効率合成, 集積化合成が必須である。また GNR は物質中の電子と光が相互作用し動作する光電子デバイス応用が大きく期待されるため, 光電子デバイス応用に向けて研究を行う。これらより本研究は GNR の“合成メカニズム解明による高効率集積化合成とその光電子デバイス応用”を目的とする。

1.5 本論文の構成

本論文ではまず始めに, 序論において GNR 合成と応用に関する研究背景を述べ, 第2章では研究目的を達成するために用いた具体的な実験手法の詳細について解説する。第3章では, 本手法における Ni ナノバーからの GNR 合成メカニズム解明について実験と理論計算から取り組んだ結果について報告し, 第4章では, 架橋 GNR 合成の最適化による高効率合成とウェハスケール集積化合成に関する研究結果について述べる。第5章では合成した高集積 GNR アレイの光電子デバイス応用を検討した結果について報告する。最後にこれらの研究結果のまとめを第6章に述べる。

第2章 研究方法・実験装置

本章では本研究で用いている研究手法と実験装置について説明する。また理論計算による Ni 触媒状態の解析手法についても説明する。

2.1 架橋グラフェンナノリボンの作製方法

本節ではプラズマ CVD と Ni ナノバー触媒を用いた架橋 GNR の作製手法について述べる。本手法の工程としては主に Ni ナノバーの作製とプラズマ CVD の二つの工程に分けることができる。以下にそれぞれの工程について具体的に述べる。

2.1.1 Ni ナノバー触媒作製

2.1.1.1 電子ビームリソグラフィ

ナノメートルオーダーサイズの微細なパターンを形成する手法として、電子ビームを用いてリソグラフィを行う電子ビームリソグラフィがある。電子ビームリソグラフィプロセスの概略図を図 2-1(a)に示す。通常の光を用いたフォトリソグラフィでは実現可能な最小パターンサイズは光の波長に依存し、数マイクロオーダーであるのに対し、電子ビームリソグラフィを用いた場合には最小数ナノメートルの非常に微細なパターンを形成することが可能である。電子ビームリソグラフィによるナノ構造作製プロセスは以下のように行った。

- ① 熱酸化により SiO_2 が 300 nm 形成している Si 基板 (SiO_2/Si 基板) を用意。
- ② 電子ビームリソグラフィ用レジストの ZEP520A (日本ゼオン) をアニーソールで 50% に希釈し、 SiO_2/Si 基板に 2000 rpm で 60 sec スピンコートしレジスト薄膜を SiO_2/Si 基板表面に形成。その後ホットプレート 180 °C でバイクする。このときのレジスト膜厚はおおよそ 250 nm 程度になっている。
- ③ 電子ビーム描画装置 ELS7500EX を用いて任意のパターンをレジスト薄膜に描画する。描画を行う際の典型的な描画条件は表 2-1 の通りである。ナノバー部分のような微細なパターンと電極部のような比較的大きいパターンで条件を変えて描画を行っている。
- ④ 電子ビーム描画を行った基板を現像液 ZED-N50 に 30-120 sec 浸し現像を行った後、リンス液 ZMD-D に 30-120 sec 浸しリンスを行う。また現像時間が短すぎると現像されず、長すぎるとパターンが広がってしまい細かいパターンを形成することができないので、

現像時間を描画したいパターンによって最適化する必要がある．また現像液を 10-15℃ 程度に冷却し現像することによって，過度な現像が防げ，より細かいパターンを形成することが可能になる．

- ⑤ 形成したレジストパターンに真空蒸着法を用いて Ni 薄膜を 70 nm 程度形成する．なお蒸着速度は 0.5 Å/sec 程度である．
- ⑥ 剥離液 ZDMAC を用いてレジストを剥離し，Ni ナノバーのパターンが完成する．

以上の電子ビームリソグラフィプロセスを用いて作製した Ni ナノバーの SEM を図 2-1(b) に示す．Ni ナノバー幅が約 20 nm の非常に細いパターンを形成できていることがわかる．本プロセスは GNR 合成に対して，核となるプロセスであり，このようなナノバー構造作製プロセスの確立が GNR の合成効率の評価やデバイス応用に向けて大きく貢献している．

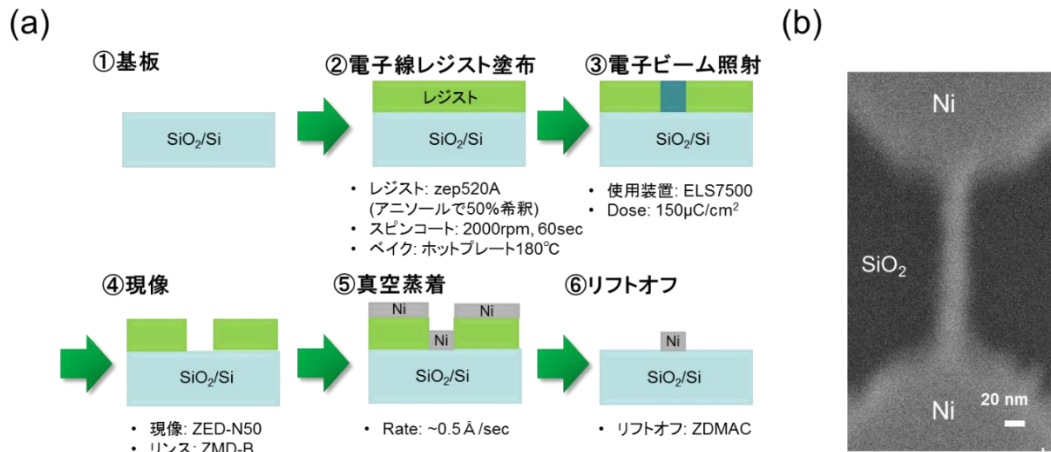


図 2-1: (a)電子ビームリソグラフィプロセスの概略図．(b)作製した Ni ナノバーの SEM 像．

表 2-1: 電子ビーム描画の条件．

	Filed size	Number of dot	Beam current	Dose time	Dose
Nanobar	150 μm ²	120000 dot/μm ²	6 pA	0.1 μsec/dot	150 μC/cm ²
Pad	1200 μm ²	60000 dot/μm ²	6.4 nA	0.1 μsec/dot	150 μC/cm ²

2.1.1.2 真空蒸着法

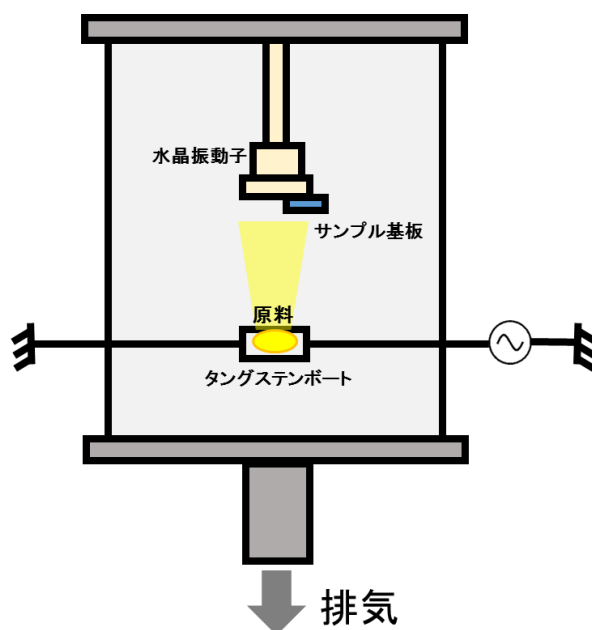


図 2-2: 真空蒸着法の模式図.

真空蒸着とは、高真空中で金属や金属酸化物等の成膜材料を加熱し、熔融・蒸発または昇華させて、基材や基板の表面に蒸発、昇華した粒子（原子・分子）を付着・堆積させて薄膜を形成する手法である。真空蒸着装置の概略図を図 2-2 に示す。本実験では原料材料として主に Ni を用いており、ターボ分子ポンプを用いて高真空(10^{-3} Torr)にしたチャンバー内でタングステンボートを抵抗加熱することにより溶解・蒸発させている。また試料基板は熱による損傷及び、レジスト膜の硬化を防ぐため 15°C 程度に冷却している。また試料基板付近に水晶振動子を用いた膜厚計(INFICON 社)を設置し、リアルタイムで膜厚の変化を測定している。本実験では $0.2\text{--}1.0\text{ \AA}/\text{sec}$ の範囲で堆積速度を制御し Ni 薄膜を成膜している。

2.1.2 急速加熱プラズマ CVD 法

図 2-3 にプラズマ CVD 装置の概略図を示す。チャンバーは石英管を用いている。プラズマはコイルに整合器を通じて高周波 (Radio Frequency, RF; 13.56 MHz) 電圧を印加し生成している。プラズマ CVD を用いたナノ材料の合成にはナノ材料の結晶構造や触媒へのプラズマからのイオン照射によるダメージを防ぐため、イオンエネルギーを抑制する必要がある。本研究では GNR の合成をプラズマ生成領域から 40 cm 離れた拡散プラズマ領域で行うことにより試料基板への高エネルギーイオン照射によるダメージを軽減している。グラフェン合成の原料ガスにはメタン (CH_4) と水素 (H_2) の混合ガスを用い、これらのガス流量はマスフローコントローラーを用いてそれぞれ調節する。混合ガスを排気バルブにより調節することにより、ガスフロー比を保った状態で所望の圧力に調整することができる。また典型的な合成プロセス中のガスフロー比は $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 9:1$ でその際の圧力は 250 Pa である。サンプルの加熱には電気炉を用いることで空間的に均一に昇温を行っている。また電気炉の温度は電気炉中心に設置した熱電対で測定し、Proportional-Integral-Differential (PID) 制御により電気炉の温度をコントロールしている。基板ホルダには耐熱性の高い雲母板を用い、基板ホルダ直下に熱電対を設置することで温度の測定を行った。

簡略化したプラズマ CVD プロセスの概略図を図 2-3(b)に示す。合成プロセスは大きく分けて①急速加熱、②プラズマ CVD、③冷却のプロセスに分けることができる。急速加熱はあらかじめ電気炉の温度を設定し高温に加熱しておき、そこに室温程度のサンプルホルダを挿入する急速に加熱し実現する。また急速加熱プロセスは H_2 雰囲気下で行う。プラズマ CVD プロセス中は CH_4 を導入し CH_4 と H_2 の混合ガス下で行う。冷却プロセスは電気炉の上部を開放することで、直ちに冷却が開始されるようにしている。

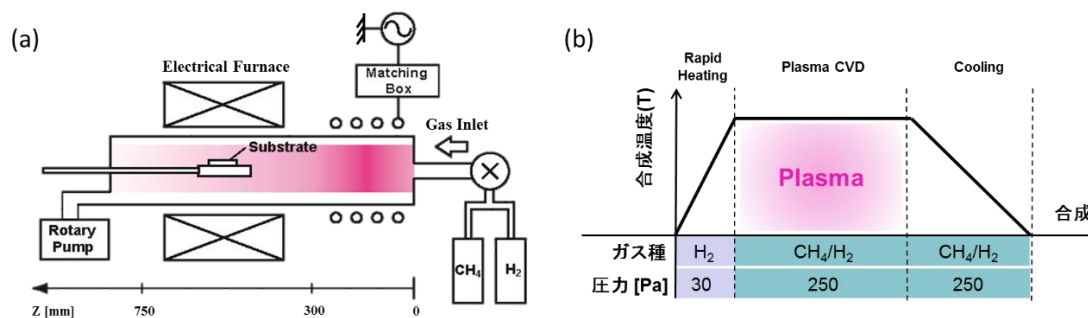


図 2-3: (a)プラズマ CVD 装置の概略図。 (b)プラズマ CVD プロセスの概略図。

2.2 マイルドプラズマプロセスによる機能化

本研究では合成した GNR や Ni 薄膜に対し、マイルドプラズマプロセスを行い新しい機能発現を試みた。マイルドプラズマプロセスとはサンプルへのイオンのエネルギーを極力抑え、プラズマ中で発生したラジカルと呼ばれる化学活性種によるサンプルとの化学反応によって機能化を行うものである。本研究で使用したマイルドプラズマ生成装置を図 2-4(a)に示す。装置の構造としては図 2-3(a)に示したプラズマ CVD 装置とほぼ同様であるが、本装置ではプラズマ生成部とサンプル位置の間にグリッドを設置している点が異なっている。このグリッドを設置することによってサンプル位置への過度なプラズマ拡散による高エネルギーイオン衝突を防いでいる。反応ガスとして酸素 (O_2) を用いた場合にグリッド近傍とサンプル位置でラングミュアプローブを用いて測定した電子密度を図 2-4(b)に示す。サンプル位置ではグリッド近傍に比べ、大幅に電子密度が減少していることがわかる。このことからサンプル位置では非常に希釈なプラズマが存在していることがわかる。また電子密度はガス圧力の上昇に伴い減少していることがわかり、ガス圧の制御によってもプラズマの制御が可能である。このようにして生成した低電子密度領域でプラズマプロセスを行うことで、高エネルギーイオン衝突によるサンプルへの物理的なダメージを抑制した、ラジカルとの化学反応によるサンプルの機能化が可能である。

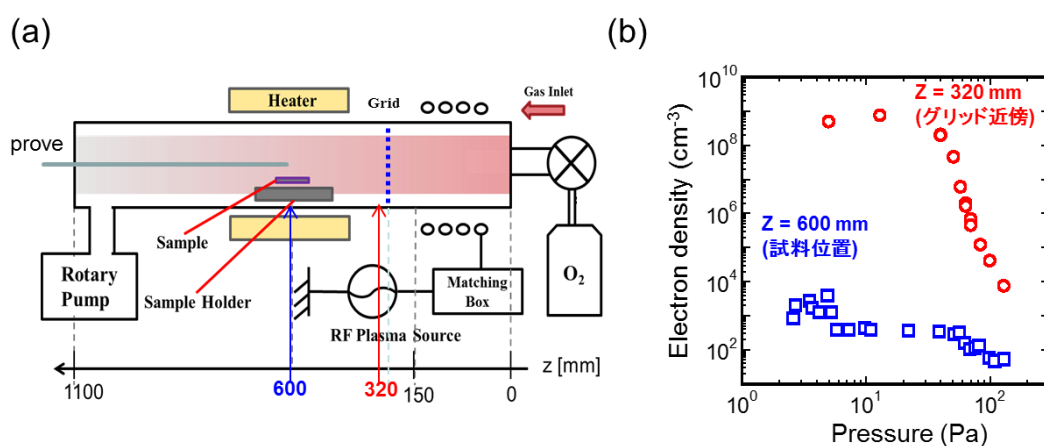


図 2-4: (a)マイルドプラズマ生成装置の概略図。 (b)電子密度のガス圧力依存性。

2.3 測定方法・装置

本研究で作製した試料はの観察には以下に示す SEM (Hitachi S-4100, JEOL JSM-7100F), TEM (Hitachi HF-2000), ラマン分光分析器 (Horiba HR-800), 及び XPS (Ulvac-phi ESCA1600), AFM (IZU-300M), 吸収分光装置 (V-7200HK), 半導体装置特性評価用四端子プローバー (GRAIL10-101-4-LV-HT, HP4155C) を用いた.

2.3.1 走査型電子顕微鏡

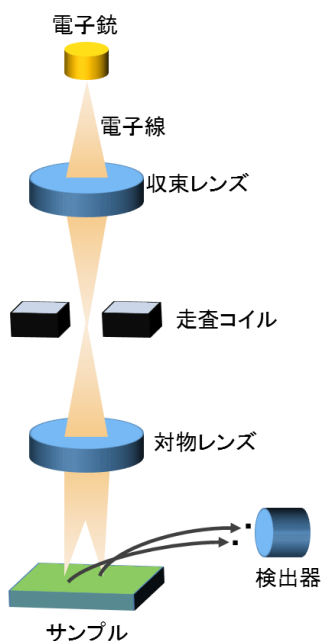


図 2-5: 走査型電子顕微鏡 (SEM) の原理図.

図 2-5 に走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM) の原理図を示す. 電子ビーム銃より放出された電子は電界により加速され, 試料と衝突する. その際に生じる 2 次電子を検出器により検出することで二次電子像が得られる. このように試料表面からの散乱電子の情報を得る測定法であるため, SEM では試料の表面状態の情報を測定することができる. また比較的広い試料領域の観測が可能であるため, 試料全体の一般的な測定を行うことができる. 本研究においては Ni 薄膜構造や合成された GNR の観察に用いている.

2.3.2 ラマン分光分析法

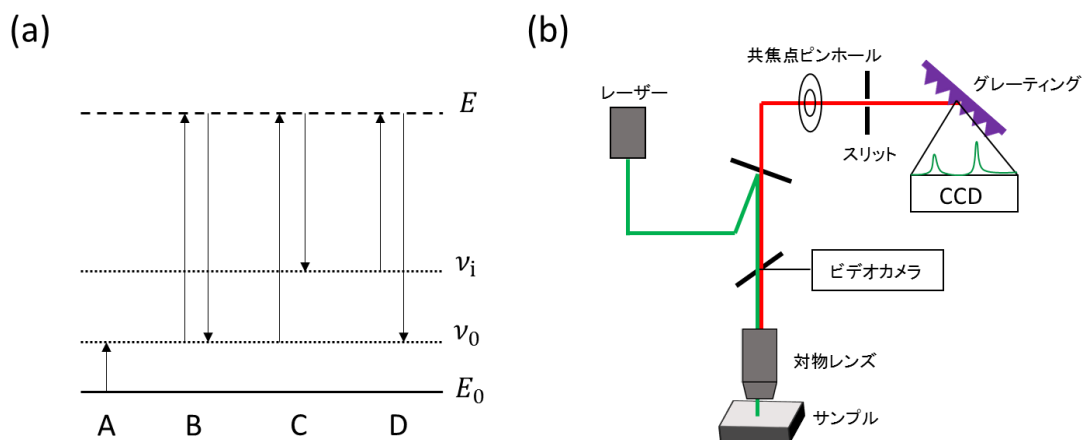


図 2-6: (a)ラマン分光分析の基本原理図. A 赤外吸収, B レイリー散乱, C ストークスラマン散乱, D アンチストークスラマン散乱. (b)ラマン分光分析装置の概略図.

固有振動数 ν_i の分子に振動数 ν_0 の強い単色光をあてて入射光に対し直角方向から観測すると、入射光の大部分は振動数の変化なしに散乱するが、一部は振動数 $\nu_0 \pm \nu_i$ の光となって散乱する。この後者の現象をラマン散乱といい、これを測定したものがラマンスペクトルである。また前者はレイリー（Rayleigh）散乱と呼ばれている。

ラマン散乱を図で説明したものを図 2-6(a)に示す。 ν_0 、 ν_i が電子の基底状態 E_0 における分子の2つの振動準位、 E を高エネルギーの励起準位とすると、遷移Aは赤外吸収、Bはレイリー散乱、遷移C、Dはラマン散乱と呼ばれている。また、遷移Cによる $\nu_0 - \nu_i$ となるスペクトル線をストークス（Stokes）線、遷移Dによる $\nu_0 + \nu_i$ になるスペクトル線をアンチストークス（anti-Stokes）線という。ボルツマン分布によれば低エネルギーの振動励起準位 ν_0 にある分子の数は高エネルギーの振動励起準位 ν_i にある分子の数より多いため、遷移Cは遷移Dよりも多く、通常ストークス線の方がアンチストークス線に比べて強度が大きい。そのため通常ラマン散乱の測定は入射光よりも低振動数の領域で行いストークス線を観測する。これらのラマンスペクトルは物質に固有であるため、その波数位置により分子や結晶の構造解析を行うことが可能である。

次にラマン散乱を用いたラマン分光分析装置の概略図を図 2-6(b)に示す。ラマン分光分析装置は、入射光源(レーザー)と分光器、検出器で構成されている。また顕微鏡と組み合わせることで光源であるレーザー光を光学顕微鏡用対物レンズによりステージ上の試料に照射することができる。そのため顕微ラマン分光装置では、サンプル基板上で約 $1\mu\text{m}$ の空間分解能が得ら

れ、マッピング測定によってラマンイメージを簡単に取得することができる。また分光器の回折格子（グレーティング）により分散した光はマルチチャンネル検出器（CCD）を使ってスペクトルとして測定される。

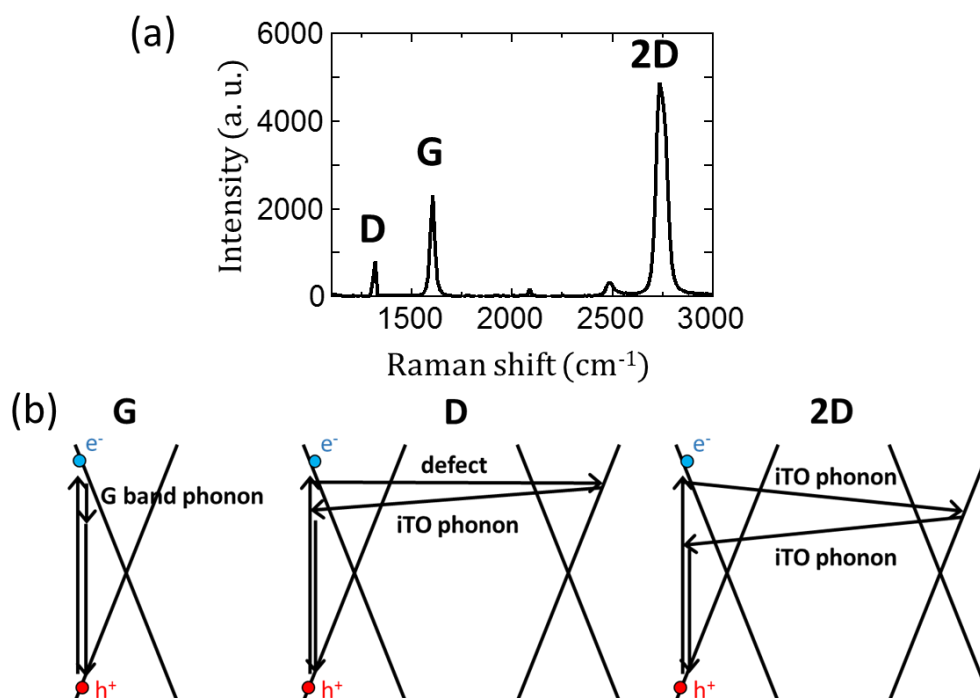


図 2-7: (a)単層グラフェンから取得したラマンスペクトル. (b)グラフェンのラマン散乱過程の模式図.

グラフェンにおける典型的なラマンスペクトルを図 2-7(a)に示す。1560～1590 cm⁻¹ 付近に観測されるピークはグラファイトの結晶性に由来するピークであり G バンドと呼ばれ、1350 cm⁻¹ 付近に観測されるピークはアモルファス等の不純物及び欠陥に由来する D バンドと呼ばれるピークである。また、2700 cm⁻¹ 付近に観測されたピークは 2D バンドと呼ばれ、グラフェン特有のピークである。一般的に G バンドに対する 2D バンドのピーク強度比 I_{2D}/I_G が 3 以上であるとき、グラフェンは単層であると同定できる。またグラフェンの層数が増加し多層になるほど I_{2D}/I_G が減少していく。それぞれのラマン散乱過程の概略図を図 2-7(b)に示す。これらのラマン散乱過程はグラフェン中の電子の分散関係における、線形分散をもつ K, K' 点で起きると考えられている。まず G バンドは K 点内部で起きる、谷内散乱過程である。入射光によって励起された電子がエネルギーを失いホールと再結合する過程で、G バンドフォノンと呼ばれるフォノン

と相互作用することでエネルギーを失い、入射光よりもエネルギーの低い散乱光を放出する。D バンド、2D バンドは K 点, K' 点間で起きる谷間散乱過程である。D バンドの場合は光励起された電子が欠陥との弾性衝突によって波数ベクトルの向きが変化し, K 点から K' 点に輸送される。その後 in-plane transverse optical (iTO) フォノンと呼ばれるフォノンとの非弾性衝突によってエネルギーを失いながら, K 点に再び輸送され, ホールと再結合し, 光を放出する。2D バンドの場合は, 二度の iTO フォノンとの非弾性衝突を経て, 再結合に至る二重共鳴ラマン散乱である。また K' 点において光放出した, その後非弾性衝突によって K 点に戻った場合は三重共鳴ラマン散乱である。D バンドの過程は iTO フォノンとの非弾性衝突が 1 回なのに対して, 2D バンドでは 2 回起きている。2D バンドが検出される波数が D バンドのおおよそ二倍であるのはこのためである。

2.3.3 原子間力顕微鏡

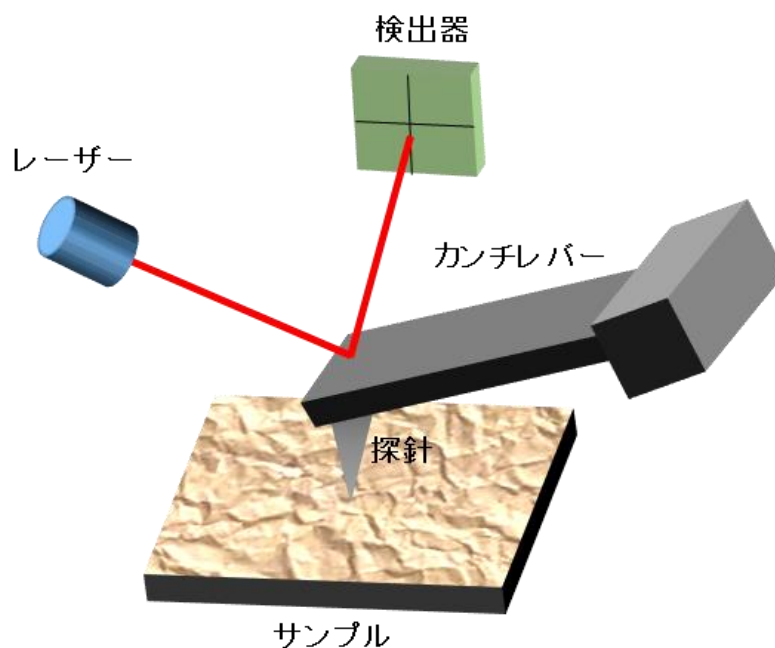


図 2-8: 原子間力顕微鏡 (AFM) の模式図.

本研究では Ni 薄膜の表面構造の解析に、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM) を用いた。図 2-8 に AFM の模式図を示す。一般的に近接する二つの物質の間には原子間力と呼ばれる力が働く。AFM は先端が非常に鋭い探針が設置されたカンチレバーを表面に近づけ、試料表面に働く原子間力をカンチレバーの変位として検知し、その原子間力が一定となるようにカンチレバー（もしくは試料）にフィードバックを与えながら試料表面を走査することによって表面像を得る事ができる。カンチレバーの変位は、カンチレバーに入射されたレーザー光の反射強度の変化として検知する。AFM の解像度は探針の曲率半径に依存しておりより曲率半径の小さな探針を用いることで高分解能な表面形状像を取得することが可能である。

2.3.4 X線光電子分光法

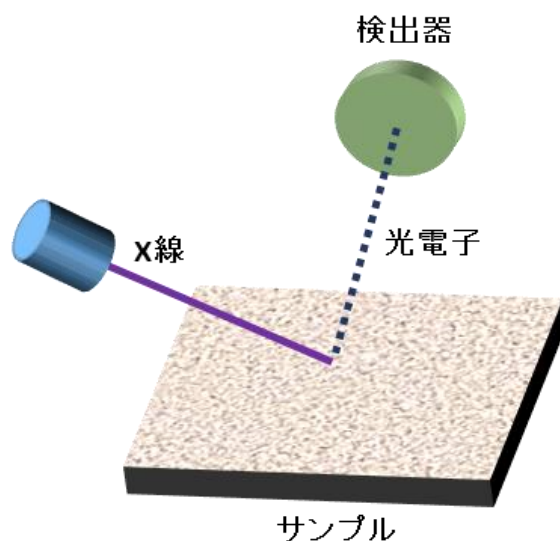


図 2-9: X線光電子分光法の模式図.

試料元素組成分析をX線電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS）を用いて行った．XPSの模式図を図 2-9 に示す．物質にX線を照射すると原子軌道の電子が励起され，光電子として外にたたき出される．この光電子は E_B を電子の結合エネルギーとすると(式 2-1)に従ったエネルギー E_{pe} をもつため，X線のエネルギー $h\nu$ が一定であれば， E_B を求めることができる．一般に電子の結合エネルギーは各元素と酸化状態に固有の軌道エネルギーとなるから，この値から元素の種類が同定できる．XPSによって大部分の元素の種類，及びその電子状態の評価が可能である．特に原子の結合状態はXPSピークのケミカルシフトとして現れ，どのような分子が存在するかを同定することが可能である．また本研究ではアルゴン（Ar）イオンエッチングを用いて，XPS測定毎に試料表面を物理的に削ることによって試料深さ方向の元素分析を行っている．

$$E_{pe} = h\nu - E_B \quad (\text{式 2-1})$$

2.3.5 紫外可視分光光度計

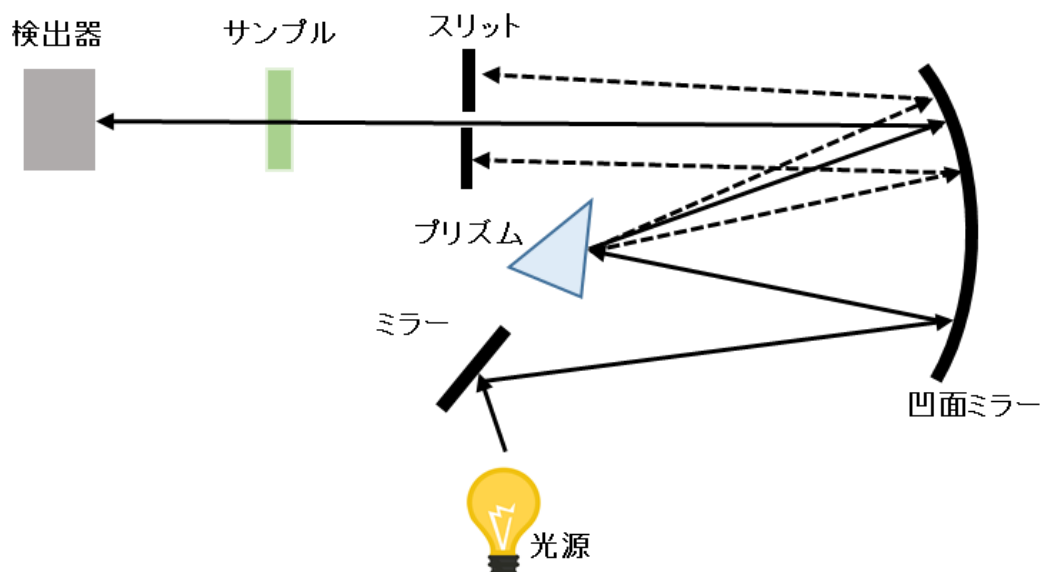


図 2-10: 紫外可視分光光度計 (UV-Vis) の模式図.

本研究では紫外可視分光光度計 (UV-Vis) によって Ni 薄膜の吸光度測定を行った. 図 2-10 に模式図を示す. 分光器を主体とする光学系において, 光源ランプの白色光をプリズムによって分光し, 単色光を作り出しスリットから取り出す. これを試料に照射し, 透過した光量を検出する. この結果を物質透過前の光子(参照光)の量と比較し, この物質のその波長における吸光度スペクトルを得ることができる. 特に半導体材料の場合, 吸光度スペクトルは物質に特有のバンドギャップに依存しているため物質の同定や光吸収エネルギーの同定が可能である.

2.3.6 半導体装置特性評価用四端子プローバー

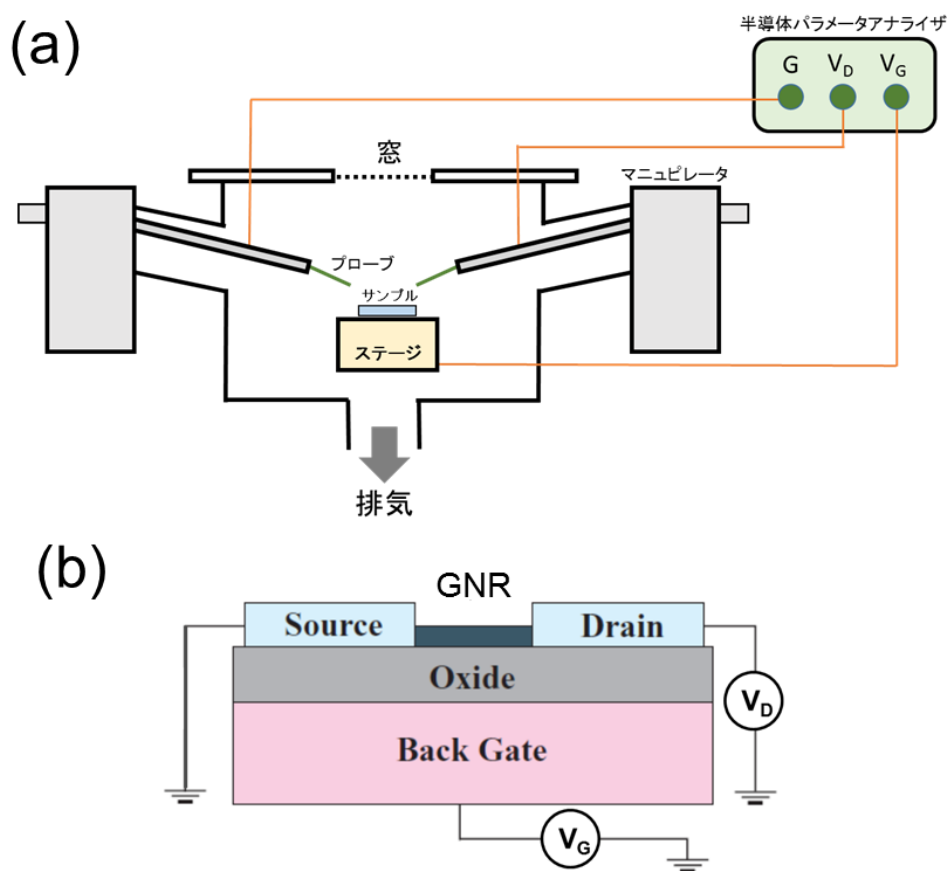


図 2-11: (a)電界効果トランジスタ (FET) デバイス測定用プローバーの模式図. (b)FET デバイス構造の模式図.

GNR の電気特性は四端子プローバーを用いて測定した (図 2-11(a)). 半導体パラメーターアナライザーと併せて用いることでプローバーの各端子, すなわちソース, ドレイン, ゲートにそれぞれ独立に電圧を印加し, 各端子に流れる電流を計測した. 一般にグラフェンの電気特性を評価するためには図 2-11(b)に示すような電界効果トランジスタ (FET) 構造を作製し, その電気特性を測定する. 本実験においてもプラズマ CVD を用いて Ni 電極間に GNR を直接合成することで FET を製作し, ゲート電圧(V_G)に対するドレイン-ソース電流 (I_{DS})の変化, 及びドレイン-ソース電圧 V_D に対する I_{DS} の変化を測定した. またプローバーチャンバーにはヘリウムポンプを用いた冷却装置が付いており, 試料を 10 K 程度まで冷却し, 極低温下で測定することが可能である. またプローバー上部には窓があり, その上部に光源を設置することで, 光照射下におけるも FET 特性を測定することが可能である.

2.4 計算による金属触媒状態解析

本研究では分子動力学シミュレーションとフェーズダイアグラム計算を用いて Ni 触媒状態の解析を行っている。それぞれの手法について以下に述べる。

2.4.1 分子動力学シミュレーション

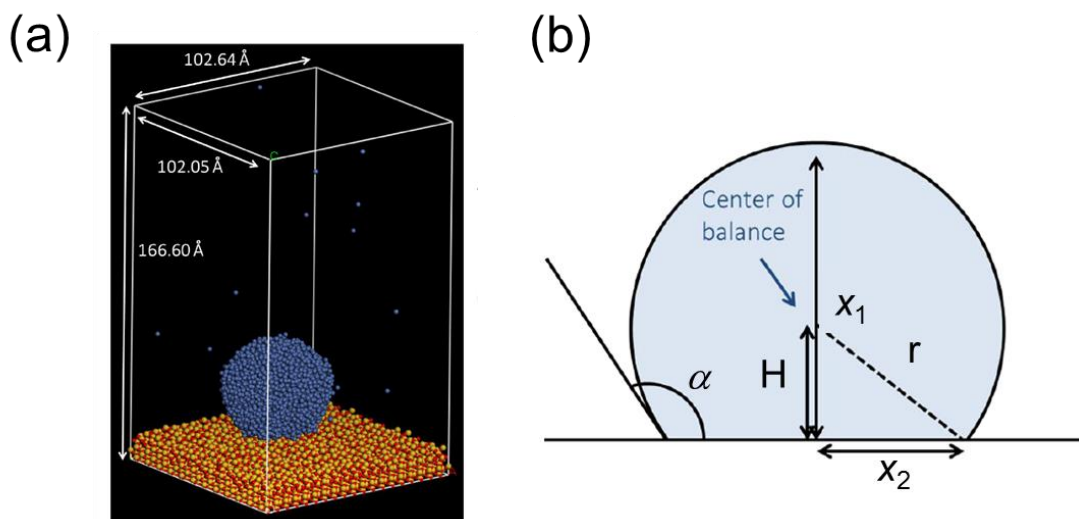


図 2-12: (a)MD シミュレーションの初期構成。青、黄色、赤の粒子はそれぞれ Ni, Si, O 原子を表している。(b)Ni 液滴が球体だと仮定した際の接触角の定義。

本計算では Ni 粒子の SiO_2 基板に対する濡れ性を MS ForcitePlus in Materials Studio 8.0[48]を用いた古典的な分子動力学 (MD) シミュレーションによって計算を行った。また Condensed Phase Optimized Molecular Potentials for Atomic Simulation Studies II (COMPASS II) を用いて原子間ポテンシャルを決定している[49-50]。なお短距離相互作用にたいするカットオフ距離は 12.5 Å に設定している。またクーロン相互作用はエバルト法によって決定している。古典的な運動方程式に従う原子の動きを積算するためにベレのアルゴリズムを用いており、タイムステップは 2.0 fs である。また温度の制御は能勢-サーモスタットのアルゴリズムを用いて行っている。図 2-12 は以下のように設定した計算系の初期構成である。まず初めに 300 ps において 1600 K 下で加熱されている 4394 個の Ni 原子 (13×13 unit cells) の fcc 構造を Ni の液滴とした。このようにして得られた Ni の液滴を 3420 の Si 原子と 6384 の酸素 (O) 原子から構成される (110) 面に配置した。これらの構造最適化は実際の計算を行う前に、最急降下法や協約勾配法を含む複雑な計算を 5000 ステップ繰り返すことで行っている。得られた初期構成を用いて実際の計算を 1600 ps にお

いて 100 ps 行っている．なお SiO_2 の下部層は計算の間，固定している．

Ni ナノ粒子の接触角は計算の最後 50 ps データを用いて導出している．また接触角は Ni 液滴がの表面が球形であると仮定し，導出している[51-52]．図 2-12(b)に示すように接触角 α は半径 r ，液滴中心の高さ H を用いて以下のように表すことができる．

$$\cos \alpha = -\frac{H}{r} \quad (\text{式 2-2})$$

ここで R と H はそれぞれ液滴の高さ x_1 と基板と接触している液滴の断面の半径 x_2 を用いて次のように表すことができる．

$$R = \frac{x_1^2 + x_2^2}{2x_1} \quad (\text{式 2-3})$$

$$h = \frac{x_1^2 - x_2^2}{2x_1} \quad (\text{式 2-4})$$

これより接触角 α は次のような式で得られる．

$$\alpha = \cos^{-1} \left(\frac{x_1^2 - x_2^2}{x_1^2 + x_2^2} \right) \quad (\text{式 2-5})$$

2.4.2 フェーズダイアグラム計算

Ni-C の二元系平衡状態図は Fcc-Ni とグラファイトの二つの終状態の共晶反応から構成される[53]. この系の熱力学的計算は CALPHAD に基づき, Guillermet 氏によって行われている[54]. 本研究では参考文献に基づき, 以下のように計算した.

この系の相平衡は液相, fcc 相, グラファイト層のギブスエネルギーによって記述することができる. 液相に一般解モデルを適用すると, 液相のギブスエネルギー G_m^{liquid} は次のように表すことができる.

$$G_m^{\text{liquid}} = x_{\text{Ni}} G_{\text{Ni}}^{0,\text{liquid}} - x_{\text{C}} G_{\text{C}}^{0,\text{liquid}} + RT(x_{\text{Ni}} \ln x_{\text{Ni}} + x_{\text{C}} \ln x_{\text{C}}) + x_{\text{C}} x_{\text{Ni}} \sum_v L_{\text{C,Ni}}^{\text{liquid},v} (x_{\text{C}} - x_{\text{Ni}})^v \quad (\text{式 2-6})$$

ここで x_i ($i=\text{Ni}, \text{C}$) は Ni もしくは C のモル分率であり, R は気体定数, T は温度である. また $G_i^{0,\text{liquid}}$ は純元素 i の液相におけるギブスエネルギーであり, SGTE データベースの値を用いている. $L_{\text{C,Ni}}^{\text{liquid},v}$ は v^{th} の Redlic-Kister 級数パラメータである.

Fcc 相は副格子モデルを用いてモデル化しており, $\text{Ni}(\text{C}, \text{Va})$ と表すことができる. ここで Va は空乏を表している. この相のモル当たりのギブスエネルギー G_m^{fcc} は次のように次のように表すことができる.

$$G_m^{\text{fcc}} = y_{\text{C}} G_{\text{Ni:C}}^{\text{fcc}} + y_{\text{Va}} G_{\text{Ni:Va}}^{\text{fcc}} + RT(y_{\text{C}} \ln y_{\text{C}} + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) + y_{\text{C}} y_{\text{Ni}} \sum_v L_{\text{Ni:C,Va}}^{\text{fcc},v} (y_{\text{Ni}} - y_{\text{Va}})^v \quad (\text{式 2-7})$$

ここで $y_{\text{C}}, y_{\text{Va}}$ はそれぞれ第二副格子における C と空乏 Va のサイトフラクションである. $G_{\text{Ni:C}}^{\text{fcc}}$ は fcc 相の Ni に対するギブスエネルギーであり, SGTE データベースの値を用いている[55]. また $G_{\text{Ni:Va}}^{\text{fcc}}$ は Ni, C からなる未知の化合物のギブスエネルギーを表しており, $L_{\text{Ni:C,Va}}^{\text{fcc},v}$ は第二副格子における C と欠乏 Va 間における v^{th} 相互作用パラメータを表している. グラファイト層は溶解度が 0 であることを考慮した上で, グラファイトの熱力学状態を SGTE データベースを元に記述している. 他のすべてのパラメータは文献[54]に報告されている.

状態図は以上を示したギブスエネルギーを用いて, 共通接線の法則に則り計算している. 計算した状態図を図 2-13 に示す. 図 2-13(a), (b)上の点線は液相と fcc 相の相境界を表しており,

凝析したグラファイトの懸濁状態を表している。

一方でギブスエネルギーモデルとこれを元に計算した状態図はバルク状態でのみ議論可能であることに注意したい。Ni ナノバーのようなナノ構造においてはバルク状態とは異なり、ナノスケール効果やキャピラリー効果が表れることが考えられ、熱力学状態への影響を無視することはできない[56]。CALPHAD モデルを用いた場合には表面エネルギーが熱力学状態へ与える影響を考慮することで、ナノ粒子の相平衡状態を計算することができるが、本論文に関しては表面エネルギーを計算するために必要な情報が不足しているため、バルク状態を元に議論を行う。また Ni-C ナノクラスターの相平衡に関する Monte Carlo 計算によれば、高 Ni 濃度領域の定量的な相平衡はバルク状態に近いことが示されている[57]。従って、図に示す状態図は定量的な情報であり、本論文で Ni ナノバーの相平衡を議論する上で十分な情報を有している。

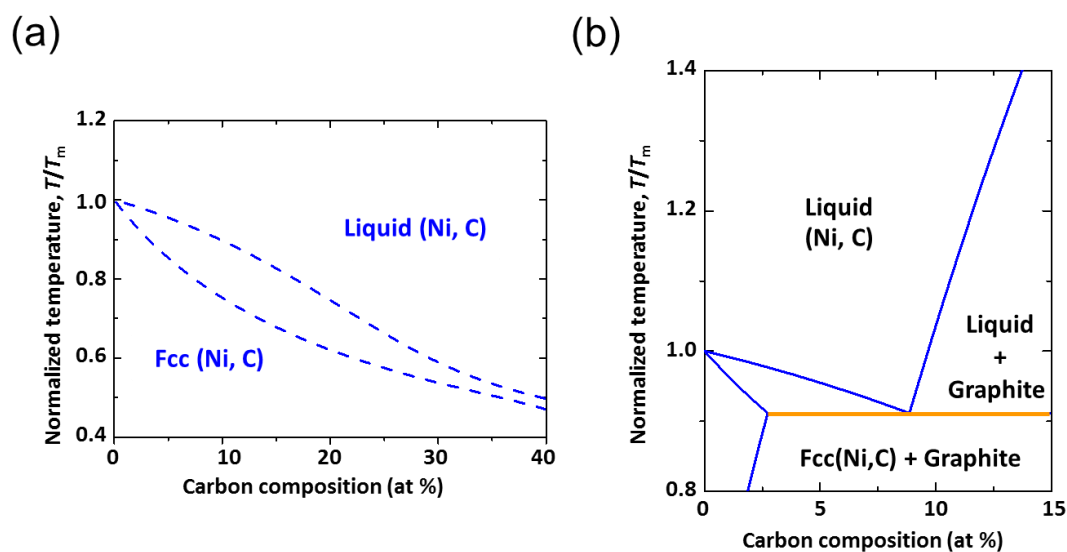


図 2-13: (a)凝析したグラファイトの懸濁状態から計算される液相(Ni, C)と Fcc 相(Ni, C)の相平衡. (b)Ni リッチ領域における Ni-C の状態図.

第3章 プラズマ CVD による架橋 GNR の合成機構

本手法による GNR の合成は、Ni ナノバーが合成過程で消失し、架橋 GNR に置き換わるといった非常に特殊な合成手法である。そのため架橋 GNR の合成機構については全く明らかになっていない。一方で GNR の合成効率の向上へ向けて合成機構解明は、必要不可欠な課題である。そのため本研究では架橋 GNR の合成機構解明に向けて、実験と理論計算によって取り組んだ。本章では架橋 GNR の合成機構に関して得られた結果について述べる。

3.1 金属触媒からのグラフェンの成長機構

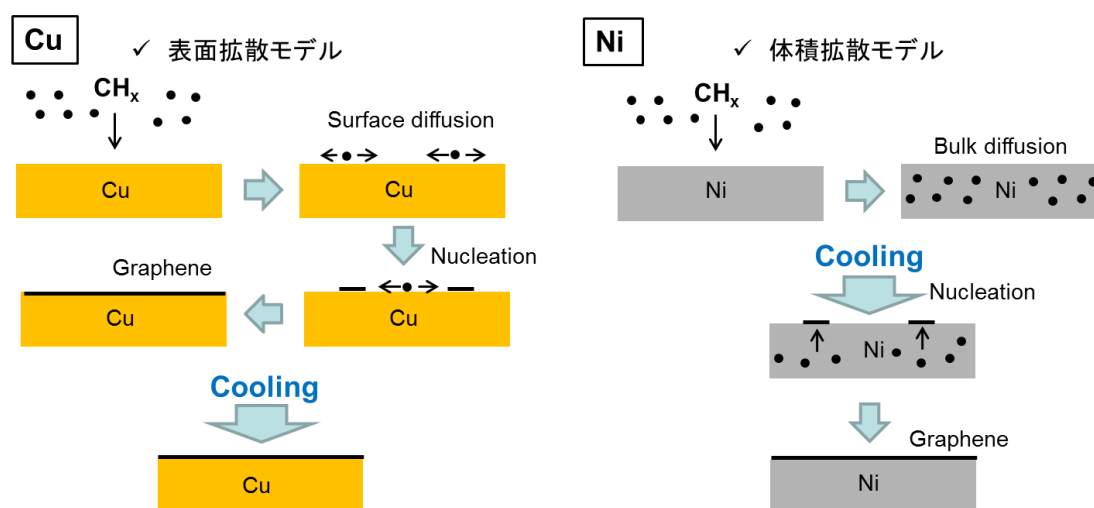


図 3-1: 金属薄膜触媒を用いた一般的なグラフェンの合成モデル。(a)表面拡散モデルと(b)体積拡散モデル。

本研究で扱う特殊な架橋 GNR の合成機構を検討するにあたり、まずは一般的な金属触媒を用いた場合のグラフェンの合成機構について述べる。一般的に金属薄膜触媒を用いてグラフェンを合成する場合、グラフェンの合成機構は合成に用いる金属触媒の種類によって表面拡散モデルと体積拡散モデルの二種類に大別される(図 3-1)[58]。Cu 等の炭素固溶解度の低い触媒を用いた場合、表面拡散モデルに分類される。表面拡散モデルの場合、CVD 中に気相中から触媒に炭素が供給されると、触媒表面を炭素が拡散しグラフェンが核形成し成長する(図 3-1 (a))。一方、Ni 等の炭素固溶解度の高い金属触媒を用いた場合は体積拡散モデルに分類される。この場合、供給された炭素は CVD 中高温下での加熱によって触媒内部へ拡散していく。その後、冷却過程に

において、触媒中に溶け込めなくなった炭素が触媒表面に析出し、グラフェンの核形成が起こり、核生成点から成長することで最終的にグラフェンが合成される(図 3-1 (b)). このように両合成モデルのグラフェン合成過程は大きく異なり、表面拡散モデルでは CVD 中高温下においてグラフェンが合成するのに対し、体積拡散モデルでは冷却過程にグラフェンが析出合成する. 本研究では Ni を触媒として用いているため、体積拡散モデルを基に架橋 GNR の合成を検討していく.

3.2 架橋 GNR の合成モデル

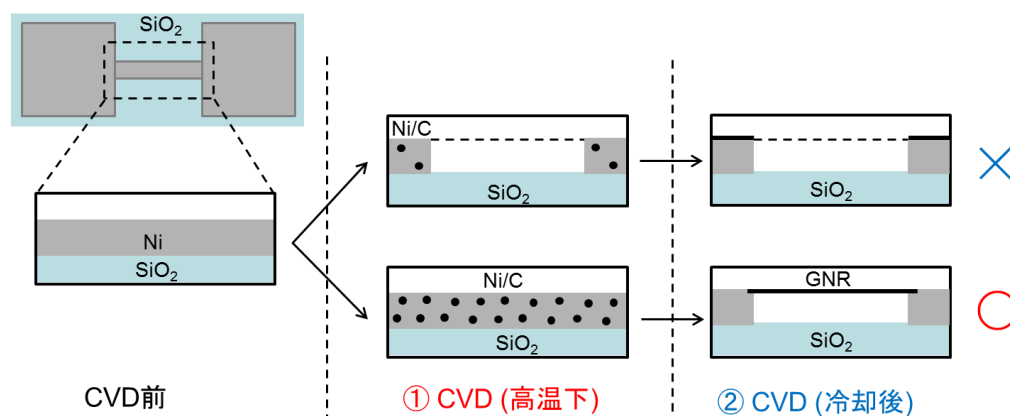


図 3-2: 架橋 GNR 合成モデル.

まず架橋 GNR が合成可能な条件を検討する. 前節で述べたように Ni 触媒を用いた場合には冷却過程においてグラフェンが析出合成する. Ni ナノバーを触媒として用いた場合も同様に、冷却過程において Ni ナノバーから GNR が析出合成すると仮定すると、少なくとも冷却前には Ni ナノバーの構造を維持していなければならないことがわかる. 一方で、Ni ナノバーはナノスケールの微小な構造であるため、CVD 中高温下において容易に構造が壊れてしまう可能性がある. また冷却前に Ni ナノバーの構造が維持されていた場合、Ni ナノバーの表面に GNR が析出するが、その後 GNR が架橋構造を形成するためには GNR 下部に残留した Ni が GNR 合成に伴い消失しなければならない. 以上のことから Ni ナノバーが CVD 中高温下で構造を維持し、冷却過程において GNR の析出に伴う Ni の消失が起きることで架橋構造が形成される架橋 GNR 合成モデル(図 3-2)を提唱する. このモデルの正当性を証明するために以下の 2 点に焦点を当て合成機構を検証していく.

- ① 冷却前の CVD 中高温下における Ni ナノバーの構造の安定性
- ② 冷却過程における GNR の架橋析出

3.3 冷却前高温下における Ni ナノバー構造の安定性

3.2 で述べた架橋 GNR 合成モデルでは CVD 中高温下においても Ni ナノバーの構造が維持されている必要があった。そこで本節ではこのモデルを検証するため、CVD 中高温下における Ni ナノ構造の安定性について述べる。

3.3.1 CVD 下における Ni 薄膜の安定性評価

本実験では CVD 中高温下における Ni ナノ構造の安定性を系統的に評価するため、 SiO_2/Si 基板上に成膜した膜厚 40 nm の Ni 薄膜を用いて実験を行った。また CVD 中高温下における Ni 構造の変化をその場観測等によって観測することは、本実験系においては困難であるため、冷却後の Ni 構造を観測することで、冷却直前の Ni 構造を予測する手法を用いた。冷却前に Ni 薄膜が薄膜構造を維持していた場合、冷却後の Ni 構造は薄膜として観測されるか、もしくは脱濡れ等の効果によって粒子化し、粒子として観測される 2 通りがある。また冷却前に粒子であった場合は再び薄膜化は生じず、冷却後も粒子として観測される。このように冷却後の Ni 構造から冷却前の Ni 構造を予測することができ、冷却後に薄膜として観測された場合には、少なくとも冷却前においても薄膜構造を維持しているといえる。

本合成手法においてはプラズマ CVD を用いて GNR の合成を行う点が特徴であり、プラズマが CVD 中高温下における Ni ナノ構造の安定性に関わっている可能性がある。そこで本実験では熱 CVD とプラズマ CVD を Ni 薄膜に対しそれぞれ行い、対照実験を行った。チャンバーに設置されたコイルに RF 電力を印加し、プラズマを生成する以外の実験パラメータは両者共同である。実験プロセスは以下の通りである

- ① 基板ホルダを炉内に導入し CVD 温度 T_{CVD} まで基板ホルダを昇温 (H_2 雰囲気下)
- ② 基板ホルダ温度が T_{CVD} に達した後、 CH_4 を導入しプラズマを生成 (熱 CVD の場合はプラズマ無し)
- ③ CVD 時間 t_{CVD} 後、炉を開放し室温まで冷却

実験条件は $\text{CH}_4:\text{H}_2=9:1$ 、高周波電源電力 $P_{\text{RF}}=110\text{ W}$ である。熱 CVD とプラズマ CVD において、温度を変化させ Ni 薄膜に対し CVD を行った結果を図 3-3 に示す。いずれの場合も $t_{\text{CVD}} = 20\text{ min}$ である。 $T_{\text{CVD}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$ で熱 CVD を行った場合、Ni 薄膜構造は維持されているが、薄膜にホールが形成された。このようなホール形成は Ni 薄膜のグレインバウンダリや傷等を起点として成長することが知られている[60]。更に温度を上昇させていくと $T_{\text{CVD}} = 800\text{ }^\circ\text{C}$ においては完全に Ni 薄膜が粒子化した。このような粒子化は Ni 薄膜の脱濡れ性によるホール成長と分裂によ

って起こることが知られている[61-62]. 一方プラズマ CVD を行った場合, 熱 CVD において完全に粒子化した $T_{\text{CVD}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ においても Ni 薄膜構造が維持されていた. このように熱 CVD に比べプラズマ CVD では Ni 薄膜が粒子化する温度閾値が高温側へシフトすることが明らかになった.

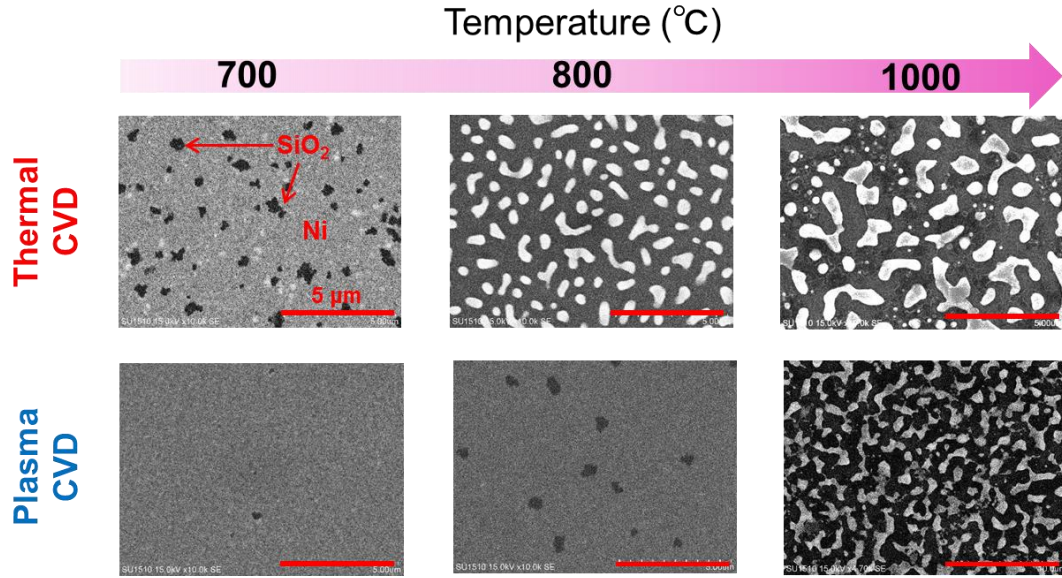


図 3-3: 熱 CVD 及びプラズマ CVD 後の Ni 構造の SEM 像.

これらの結果を系統的に評価するために CVD 後のサンプルの SEM 像から Ni の被覆率変化を導出した. CVD 後の SEM 像を図 3-4 のように画像処理を行い, Ni が存在する領域面積 S_{Ni} と消失した領域面積 S_{Si} を同定, それらを用いて以下のように CVD 後の被覆率 $S_{\text{Ni,After}}$ を求めた.

$$S_{\text{Ni,After}} = \frac{S_{\text{Ni}}}{S_{\text{Ni}} + S_{\text{Si}}} \quad (\text{式 3-1})$$

また被覆率変化 ΔS_{Ni} は CVD 前の被覆率 $S_{\text{Ni,Before}}$ を用いて以下のように定義した.

$$\Delta S_{\text{Ni}} = S_{\text{Ni,Before}} - S_{\text{Ni,After}} \quad (\text{式 3-2})$$

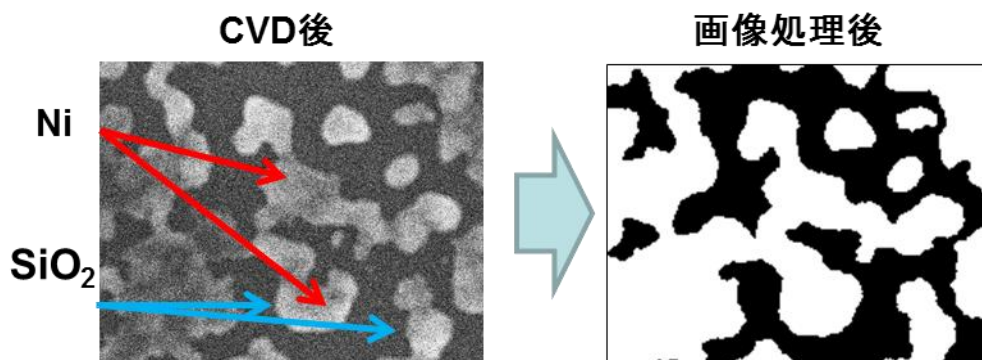


図 3-4: CVD 後の SEM 像の画像処理.

各 CVD 温度における被覆率変化の CVD 時間依存を図 3-5 に示す. 合成温度が 900 °C, 1000 °C の場合には熱 CVD とプラズマ CVD における ΔS_{Ni} の時間変化は, 同様の傾向を示すのに対し, 合成温度が 800 °C, 850 °C の場合, 熱 CVD に比べプラズマ CVD においては ΔS_{Ni} が非常に低い値になっていることがわかる. $t_{CVD} = 20 \text{ min}$ の場合の ΔS_{Ni} を温度に対してプロットした結果を図 3-6 に示す. これらの結果はプラズマ CVD の場合, 熱 CVD の場合に比べ, Ni 薄膜の熱に対する構造安定性が上昇していることを示している. これらの結果から熱 CVD プラズマ CVD における ΔS_{Ni} に大きな差があることは明らかであり, プラズマに ΔS_{Ni} を抑制する効果が存在することが示唆される. また Ni 薄膜が粒子化していくプロセスは次のように考えられている.

- ① グレインバウンダリや傷を起点としてホールが核形成[60]
- ② キャピラリーフォースによってホールが成長[61-62]
- ③ 薄膜エッジにおけるマス-シェディング[59], フィンガリング不安定性[63], レイリーライク不安定性[64]等によって粒子化が進行

①のグレインバウンダリや傷等によるホール核生成の密度は Ni 薄膜成膜時, もしくはプラズマ生成前の H_2 下での昇温時にすでに決定されると考えられる. そのため, Ni 薄膜の粒子化に熱 CVD とプラズマ CVD で大きな違いが現れた理由として, ①, ②のステージでホールの成長速度や, 粒子化の進行速度に変化が生じたためだと考えられる. そこで Ni 被覆率の変化速度 v_{Ni} を次のように定義し, T_{CVD} に対してプロットした (図 3-7).

$$v_{\text{Ni}} = \frac{S_{\text{Ni},t=10\text{min}} - S_{\text{Ni},t=5\text{min}}}{5} \quad (\text{式 3-3})$$

ここで $S_{\text{Ni},t=10\text{min}}$, $S_{\text{Ni},t=5\text{min}}$ はそれぞれ t_{CVD} が 5 min, 10 min における Ni 被覆率 S_{Ni} である. 図から Ni 薄膜が粒子化していく速度である v_{Ni} の値は比較的低温領域 (800-850 °C) において両者で大きく異なることがわかり, ①, ②の進行がプラズマ CVD 下において抑制されていることが示唆される. また①, ②のようなキャピラリーフォースによる薄膜の変形は, 薄膜エッジから進行すると考えられている. 薄膜エッジにおける局所的な原子の流速 J_s は Nernst-Einstein の式を用いて次のように表すことができる[60].

$$J_s = \frac{D_s \gamma \Omega n}{KT} \nabla_s \kappa_s \quad (\text{式 3-4})$$

ここで κ_s は表面の局所的な曲率, D_s は表面拡散係数, γ は表面エネルギー, Ω は原子のモル体積, n は体積当たりの原子数, K はボルツマン定数, T は温度である. またこの式を用いると原子流れの速度 V_n は

$$V_n = B_s \nabla_s^2 \kappa_s \quad (\text{式 3-5})$$

$$B_s = \frac{D_s \gamma \Omega^2 n}{KT} \quad (\text{式 3-6})$$

と表すことができる. つまり①, ②のプロセスで Ni 薄膜が粒子化する速度は Ni 薄膜の組成や表面エネルギー, 薄膜エッジの形状に大きく影響されることがわかる. そのためプラズマ CVD 下での Ni 薄膜構造の安定性が向上するメカニズムを解明するためには, Ni ナノ構造の詳細な解析と組成分析が必要であるといえる.

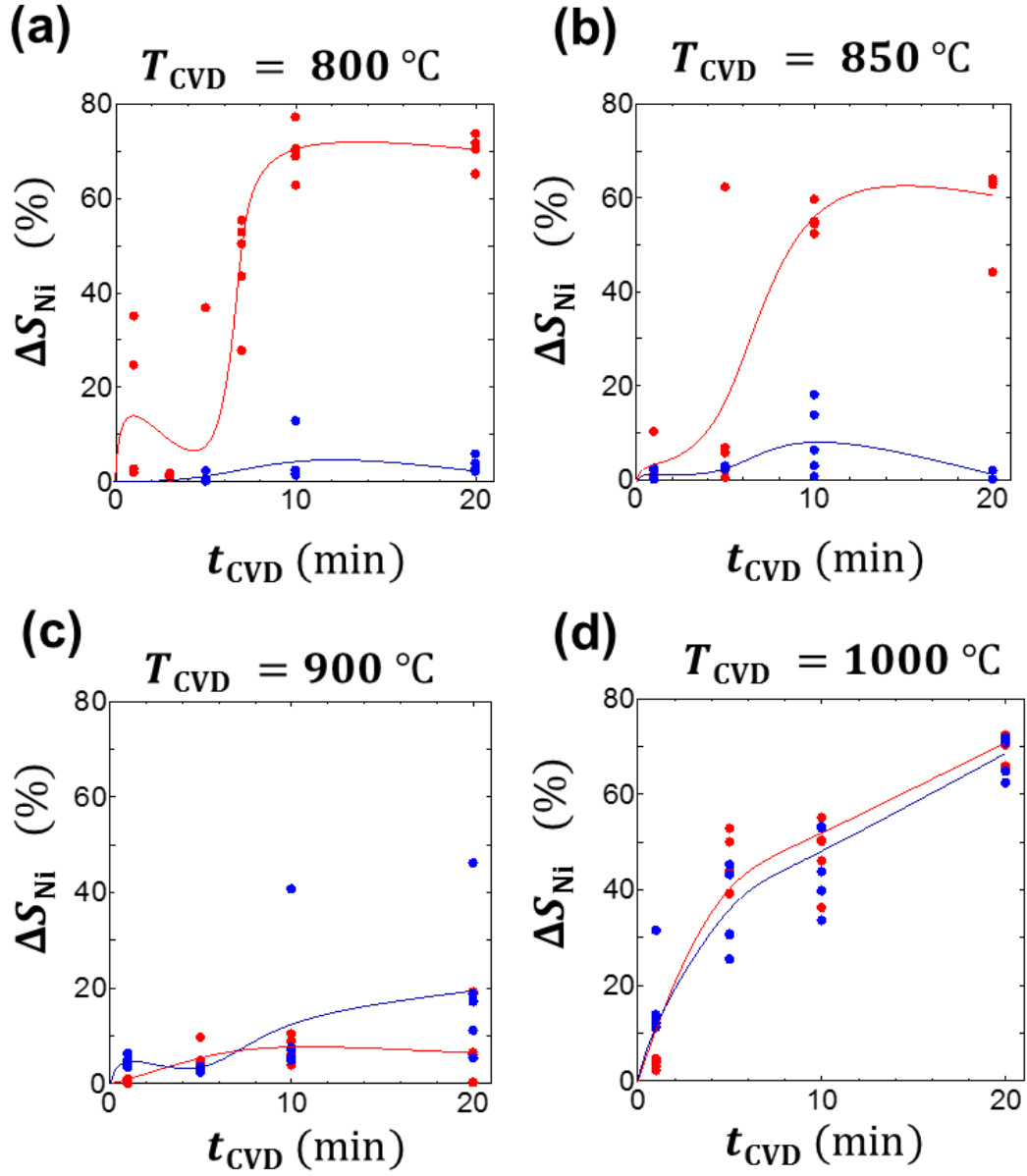


図 3-5: 各 T_{CVD} における被覆率変化 ΔS_{Ni} の t_{CVD} 依存. 赤線: 熱 CVD, 青線: プラズマ CVD.

(a) $T_{\text{CVD}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T_{\text{CVD}} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $T_{\text{CVD}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) $T_{\text{CVD}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

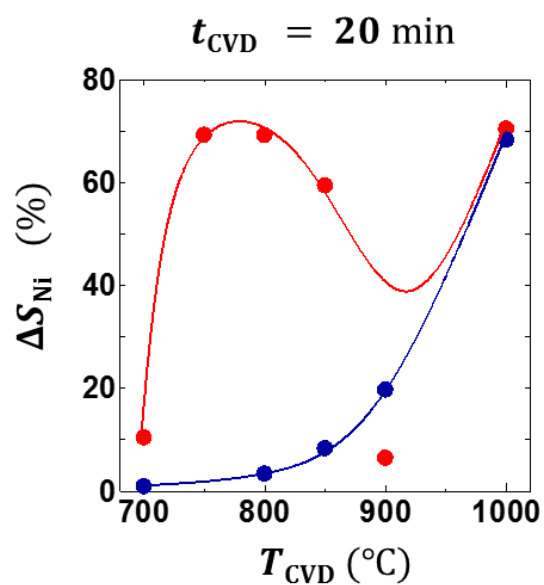


図 3-6: 各 T_{CVD} に対する ΔS_{Ni} の依存性. 赤線: 熱 CVD, 青線: プラズマ CVD.

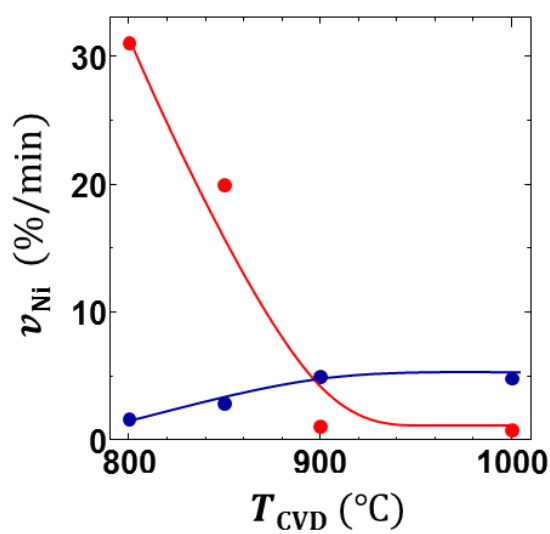


図 3-7: 各 T_{CVD} に対する v_{Ni} の依存性. 赤線: 熱 CVD, 青線: プラズマ CVD.

3.3.2 CVD 下における Ni 粒子の濡れ性評価

3.3.1 で述べたように, Ni 薄膜の高温下における安定性には, その Ni 薄膜エッジの形状が大きく関わっている. そこで高温 CVD ($T_{\text{CVD}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) において粒子化した Ni 粒子の形状を詳しく観察した. 形状の観察には SEM を用いており, 45° 程度サンプルを傾け, 斜めから観察している. 得られた SEM 像を図 3-8 に示す. 図 3-8 から熱 CVD の場合とプラズマ CVD の場合では Ni 粒子の形状が異なることがわかる. 特に Ni 粒子の基板との接触角に大きな違いがあることが明らかになった.

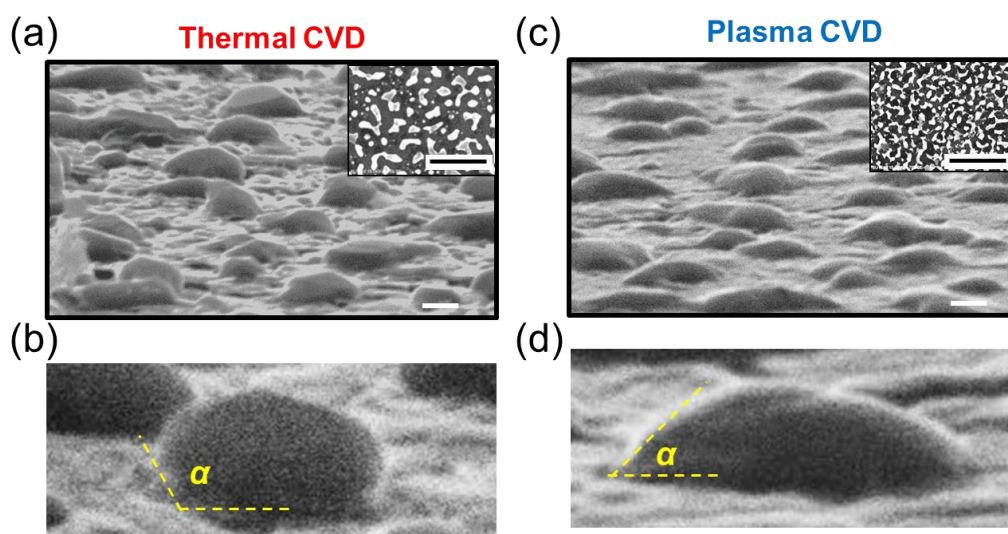


図 3-8: 高温 CVD ($T_{\text{CVD}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) によって形成された Ni 粒子の SEM 像. (a)熱 CVD 後の SEM 像と(b)その高倍率像. (c)プラズマ CVD 後の SEM 像と(d)その高倍率像. (b), (d)中の α は Ni 粒子の基板との接触角を表している.

基板上に形成された複数の Ni 粒子に対して基板との接触角 α を測定した結果を図 3-9(a)(b)に示す. これらの結果から熱 CVD 後の Ni 粒子はおおよそ 110° の接触角を有しており, プラズマ CVD 後では 30° 程度の接触角を有していることが明らかになった. つまりプラズマ CVD 後の Ni は熱 CVD の場合と比べ, 濡れ性が向上していることが明らかになった. さらに分子動力学シミュレーションによって純粋な Ni の SiO_2 基板に対する接触角を計算したところ, おおよそ 138° の接触角をもつことが明らかになった (図 3-9(c)(d)). この値は, 熱 CVD 後の Ni 粒子から得られた接触角の値と非常に近いことがわかる. これらの結果から, プラズマ CVD を行った場合には, 純粋な Ni の状態から何らかの熱力学的な変化が起きていることが示唆される.

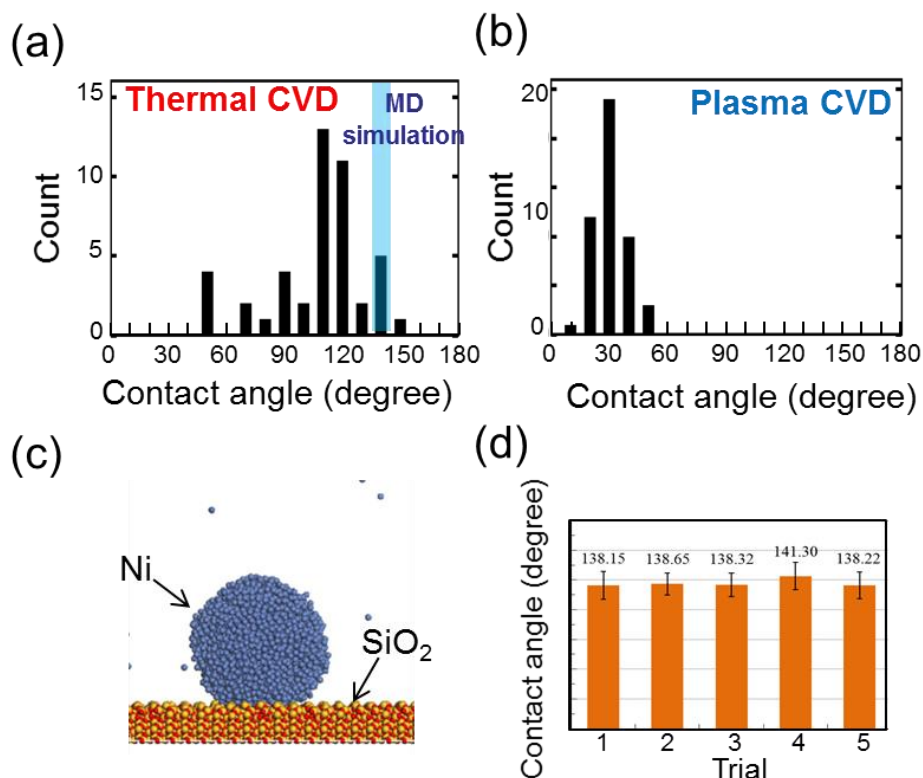


図 3-9: (a)熱 CVD 後と, (b)プラズマ CVD 後における Ni 粒子の接触角 α のヒストグラム. (c)分子動力学シミュレーションによって得られた SiO₂ 上の Ni 粒子と(d)その接触角.

また Ni 薄膜が粒子化していくプロセスのマス-シェディングが, 接触角 α によってその進展が大きく異なることがシミュレーションによって明らかにされている[59]. 文献[59]ではエッジをもつ薄膜がマス-シェディングによって分裂するまでに要する時間 t_c は接触角 α によって大きくことなり, t_c と α には以下の関係があることが示されている.

$$t_c = T_c \alpha^{-4}, T_c = 216995.9 \quad (\text{式 3-7})$$

ここで $\alpha = 110^\circ$ (熱 CVD 後) と $\alpha = 110^\circ$ (プラズマ CVD 後) の場合を比べてみると, t_c はおおよそ 180 倍, $\alpha = 30^\circ$ の場合の方が $\alpha = 110^\circ$ に比べて大きい値になることがわかる. つまり接触角が小さいほど薄膜の分裂が起きにくく, 大きいほど分裂が起きやすいということを表しており, これがプラズマ CVD 下で Ni 薄膜構造が安定化した理由であると考えられる. このような現象の直接的な要因としては接触角が異なる薄膜エッジにおいて, その形状が異なっているこ

とであると考えられる．つまり原子流の流速 J_S が(式 3-4)で表せられるように，薄膜表面の曲率勾配が，接触角が異なることによって変化しているためである．

次になぜこのような接触角の変化が生じたのかを考察する．基板上の液滴の接触角 α は液体の表面張力 γ_S ，液体-基板の表面張力 γ_{SL} ，基板の表面張力 γ_L のバランスによって決まっており，以下のヤングの式で表すことができる．

$$\cos \alpha = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (\text{式 3-8})$$

また接触角が大きい場合と小さい場合の Ni 粒子の模式図を図 3-10 に示す．図 3-10 のように接触角が大きく変化するためには表面張力 γ_S ， γ_{SL} ， γ_L のバランスが変化する必要があることがわかる．表面張力が変化するためには Ni の組成自体が変化する必要がある．ここでプラズマ CVD と熱 CVD が Ni に与える影響の違いを考えると，プラズマ CVD を用いた場合はプラズマによる CH₄ の乖離によって生成された CH₃，CH₂，CH 等の化学反応性の高い炭化水素ラジカルが多量に生成されるため，Ni への炭素供給能力が高いと予想される．つまりプラズマによる多量の炭素供給によって Ni の組成が変化することで，Ni の表面張力が変化し，濡れ性の向上を引き起こしているのではないかと考えられる．また Fe が炭素を含有した場合の表面張力や濡れ性の変化について報告がある．Fe の表面張力 γ_{Fe}^{lv} は炭素濃度 C に対して次のような関係があると報告されている[65]．

$$\gamma_{Fe}^{lv} = 2.858 - 0.00051 * T(K) - 0.01424 * C(\text{at \%}) \quad (\text{式 3-9})$$

この関係式から Fe の場合は炭素濃度の増加に伴い，表面張力が減少することがわかる．また Fe 液滴とグラフェイト-アルミナ基板との接触角 α と炭素濃度 C には次式のような関係がある．

$$\alpha(^{\circ}) = 118 - 14.6 * C(\text{wt \%}) \quad (\text{式 3-10})$$

この関係式によると炭素濃度が増加するに従い接触角が減少することがわかる．本研究では Fe ではなく Ni を用いているが，Ni においてもその熱力学パラメータが炭素濃度上昇によって変化することが予想される．

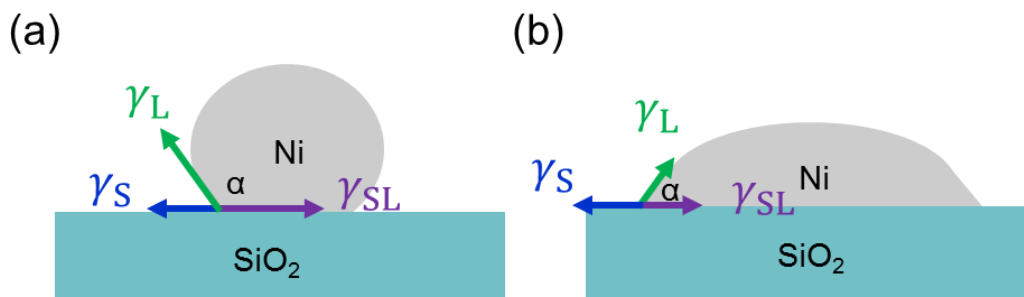


図 3-10: (a)接触角が大きい場合と, (b)小さい場合の Ni 粒子の模式図. 図中の矢印は表面張力を表している.

3.3.3 XPS 測定による Ni 中炭素濃度測定

3.3.2 で述べた通り, プラズマ CVD 下で Ni 中の炭素濃度が上昇し, Ni の濡れ性が向上した可能性がある. そこで XPS を用いて Ni 薄膜中炭素濃度の同定を行った. XPS の測定結果を図 3-11(a)(b)に示す. Ni 中の元素割合を Ar イオンエッチング時間に対してプロットしており, 実質的には深さ方向のプロファイルを表している. 各元素の組成比は C1s, Ni2p^{2/3} の XPS ピークを用いて導出している. またそれぞれの CVD 条件は $T_{\text{CVD}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ni 膜厚 70 nm であり CVD 後も Ni の薄膜構造が維持される条件で試料を作製している. それぞれの結果を比較すると, 熱 CVD においては Ni の最表面にのみ炭素が存在しているのに対し, プラズマ CVD においては Ni 薄膜内部においても 10 at%程度の炭素が確認された. これは先ほど述べたようにプラズマにより多量の炭素が Ni 中に供給されたためだと考えられる. また図 3-11(c)に示すように C1s と Ni2p^{2/3} ピークの強度の積分比が非常に大きいことから, プラズマ CVD によって多量の炭素が供給されていることがわかる. また実際は Ni 薄膜ではなく, もっと微細なナノ構造である Ni ナノバー用いているため, ナノスケール効果により実質的な温度は上昇していると考えられる. そのため, 実際の CVD プロセス下における Ni ナノバー中の炭素濃度は 10 at%よりも高い値になる場合があると考えられる.

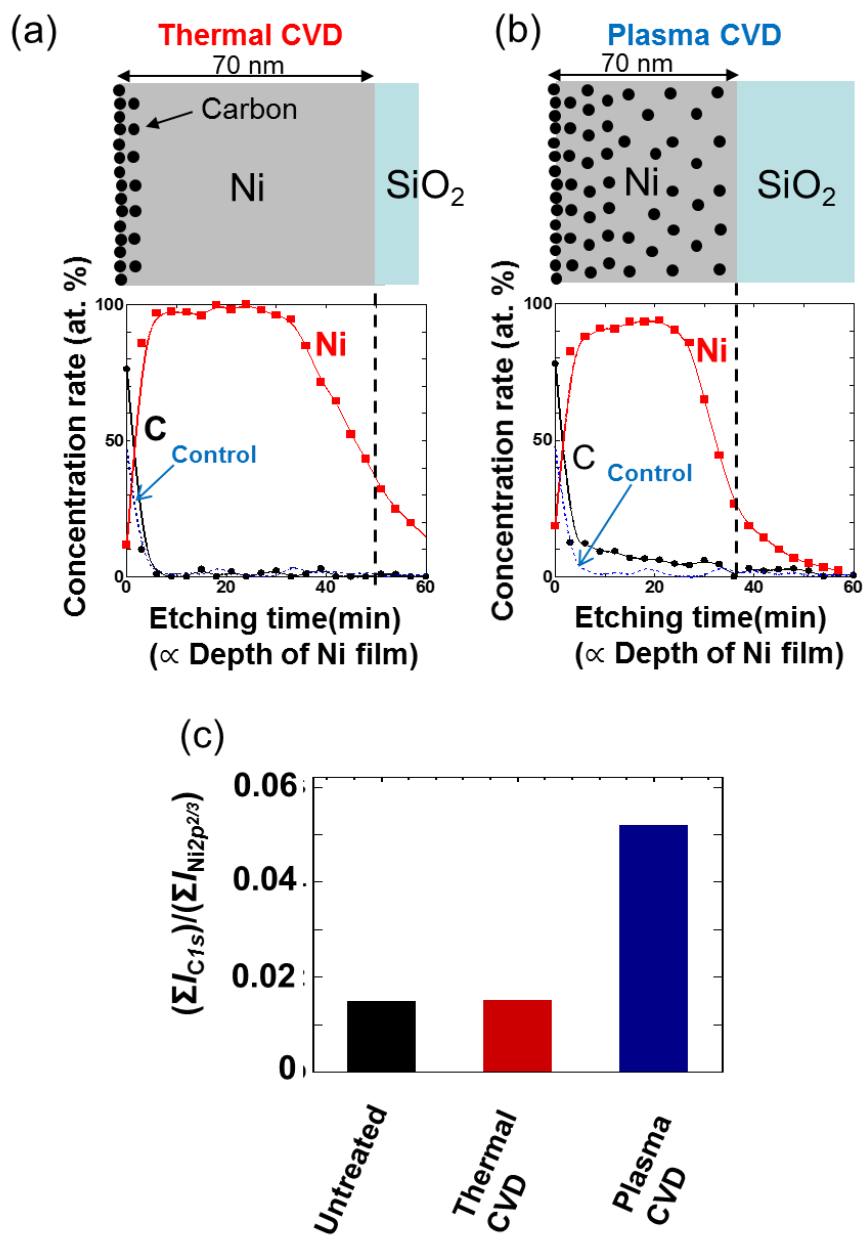


図 3-11: XPS 測定による Ni 薄膜の元素分析の結果. (a)熱 CVD 後, (b)プラズマ CVD 後.

(c)C1s と Ni2^{2/3} ピークの強度の積分比.

3.3.4 CVD 中 Ni ナノバーの相状態評価

ここまでは Ni 薄膜を用いてプラズマ CVD における構造安定性を評価してきた。一方で Ni ナノバーのようなさらに微細なナノ構造では、融点がバルク状態と比較して低下することが知られている。ナノ構造においては体積当たりの表面積の割合がバルク状態と比べて非常に大きくなるため、表面によって熱力学的な振る舞いが異なることが予想される。その起源としてナノ構造表面の原子は内部の原子に比べて、凝集エネルギーが小さいためだと考えられる。なぜならナノ構造内部の原子は隣接する原子と結合しているが、表面の原子は内部の原子に比べて、結合している原子の数が少ないためである。そのため、ナノ構造の原子当たりの平均凝集エネルギーはバルク状態比べて大きく低下する。直径 d のナノ粒子の原子当たりの平均凝集エネルギー $a_{v,d}$ は次のように表すことができる[66].

$$a_{v,d} = a_v \left(1 - \frac{x}{d}\right) \quad (\text{式 3-11})$$

ここで a_v はバルク状態の凝集エネルギー、 x は原子の直径を表している。この式からもナノ粒子サイズが小さくなるにしたがって、凝集エネルギーが減少していくことがわかる。また Lindemann's criterion に従うと、融点 T_m と凝集エネルギー a_v は比例関係にあることがわかる。

$$T_m \propto a_v \quad (\text{式 3-12})$$

また融点は古典的な熱力学解析によって求めることができ、Gibbs–Thomson の式により次のように表すことができる[67].

$$T_m(d) = T_{mb} \left(1 - \frac{4\sigma_{sl}}{H_f \rho_s d}\right) \quad (\text{式 3-13})$$

ここで T_{mb} はバルク状態の融点、 σ_{sl} は固体-液体間のエネルギー、 H_f は融解エンタルピー、 ρ_s は固体の密度である。この式からもわかるようにナノ粒子のサイズが小さくなるにつれて融点が減少していくことがわかる。

次に、liquid-drop model (LDM) よれば、直径 d のナノ粒子の凝集エネルギーを $a_{v,d}$ は次の式で表すことができる[68].

$$\alpha_{v,d} = \alpha_v - \frac{6\Omega\gamma}{d} \quad (\text{式 3-14})$$

また融点と凝集エネルギーは次のような比例関係にあることが分かっている．

$$\alpha_{v,d} = 0.0005736T_m + C \quad (\text{式 3-15})$$

$$\alpha_v = 0.0005736T_{mb} + C \quad (\text{式 3-16})$$

これらからナノ粒子とバルク状態の融点の比は次のように表すことができる．

$$\frac{T_m}{T_{mb}} = 1 - \frac{\beta}{d} \quad (\text{式 3-17})$$

$$\beta = \frac{6\Omega\gamma}{0.0005736T_{mb}} \quad (\text{式 3-18})$$

である．ここで β の値は材料固有の値であり，Ni の場合は $\beta = 0.87$ である．またナノワイヤー形状に対しては以下のように表すことができる．

$$\frac{T_m}{T_{mb}} = 1 - \frac{2\beta}{3d} \quad (\text{式 3-19})$$

この式を用いて，直径 20 nm の Ni ナノバーの融点を計算した場合， $T_{mb} = 1455\text{ }^{\circ}\text{C}$ とすると， $T_m = 1410\text{ }^{\circ}\text{C}$ であることがわかる．

そこで本実験で用いた Ni ナノバーがプロセス中にどのような相状態にあるのかを実験的に調べた．実験としては作製した Ni ナノバーを炭素の供給が無い Ar 雰囲気下において加熱し，Ni ナノバー構造が壊れる様子から Ni ナノバーが液相状態になっているか推測した．実験の手順としては図 3-12(a)に示すような，サンプルホルダをあらかじめ加熱しておいた電気炉内に挿入し目的の温度 T_0 に達した後 1 min 加熱し，炉を開放し冷却するといったプロセスを用いた．プロセス後の Ni ナノバーの SEM 像を図 3-12(b)-(e)に示す． $T_0 = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合，Ni ナノバー構造が維持されているのに対し， $T_0 = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の温度においては Ni ナノバーが粒子化してしまうことが明らかになった．Ni ナノバーの粒子化を Ni の液相状態によるものだと考えると，LDM か

ら理論的に予測される $T_m = 1676\text{ }^{\circ}\text{C}$ と非常に大きなずれが生じていることがわかる．この可能性として Ni ナノバーが固体の状態を維持しながら，形状を変化させている固体脱濡れ（Solid state dewetting）によって粒子化している可能性があり，これは融点よりも比較的低い温度で支配的に表れる現象であると考えられる．もう一つの可能性は Ni が液相になるモデルが LDM と合っていないことが考えられる．固相から液相に転移するモデルとして liquid shell nucleation model (LSN) がある[69]．このモデルによれば，固相のナノ粒子を加熱していくと，粒子表面のみが先に液相になり，最終的に液相の厚みが成長していくことで液滴になると考えられている．また直径 20 nm の Ni 粒子の場合，表面の融点 T_{ms} は $T_{ms} = 1088\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり，LDM によって計算される， $T_m = 1392\text{ }^{\circ}\text{C}$ に比べて $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上低い値であることがわかる．そのためバルクの融点 T_{mb} よりもはるかに低い温度下においても Ni ナノバーの表面が液相へ転移している可能性がある．またこれらは Ni の結晶構造やプロセス中の雰囲気にも大きく影響されていると考えられる．特に本手法においては，真空蒸着法によって作製した構造であり，理想的な fcc 構造をとっておらず，アモルファス状態にあると考えられる．そのため，理論的に予想される温度よりも低い温度で Ni ナノバーが液相に転移していると考えられる．そこで GNR の合成メカニズムにおいて，Ni ナノバーが CVD 中の高温で液相状態であると仮定し，議論していく．

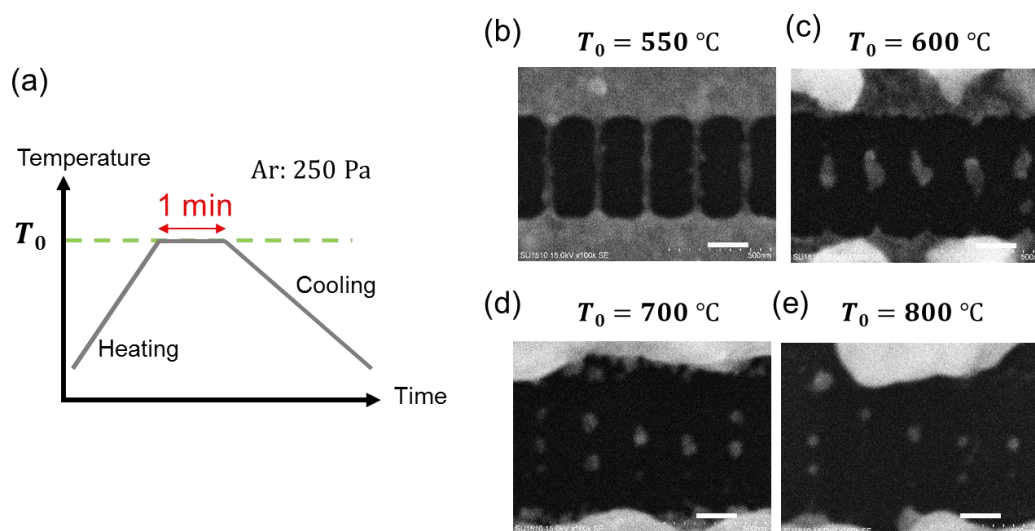


図 3-12: (a)Ar 下 Ni ナノバー加熱プロセスの模式図． 加熱プロセス後の Ni ナノバーの SEM 像． (a) $T_0 = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， (b) $T_0 = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $T_0 = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $T_0 = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ．

3.3.5 プラズマ CVD 中 Ni ナノバーの安定化機構

これまで CVD 中の高温下において、以下を示唆する実験結果を得ている。

1. プラズマ CVD 下における Ni の濡れ性の向上
2. プラズマ CVD 下における Ni への多量炭素供給
3. 高温下における Ni ナノバーの液相状態

また図 3-13(a)に液相(Ni, C)と Fcc 相(Ni, C)の相平衡図を示す。CVD プロセスによる Ni への炭素供給を考慮すると、純 Ni, 熱 CVD 後の Ni, プラズマ CVD 後の Ni の状態はそれぞれ、点 A, B, C にあると考えられる。ここで、それぞれの相状態に注目すると、すべての状態が液相に存在していることがわかる。それではなぜすべての状態が液相にあるのにも関わらず、プラズマ CVD において Ni ナノバー構造が安定化したのかについて考察する。

まず、熱 CVD 中においては Ni ナノバーへの炭素の供給量が少なく、Ni 中炭素濃度が低かったため、下地基板に対して濡れ性が悪い状態であったと考えられる。そのため、Ni ナノバーが形状変化していく速度が比較的速く、容易にナノバー構造がエネルギー的に最安定な粒子構造に変化してしまったと考えられる。一方で、プラズマ CVD 中の Ni ナノバーにおいては、熱 CVD とは逆に、Ni ナノバーへの炭素の供給量が高く、そのため下地基板への濡れ性が良い状態であったため、Ni ナノバー構造の形状変化が起こりにくく、CVD 中の高温下において Ni ナノバー構造が安定に維持されたと考えられる。これが、冷却過程における GNR の析出合成がプラズマ CVD によって実現された理由であると考えられる。

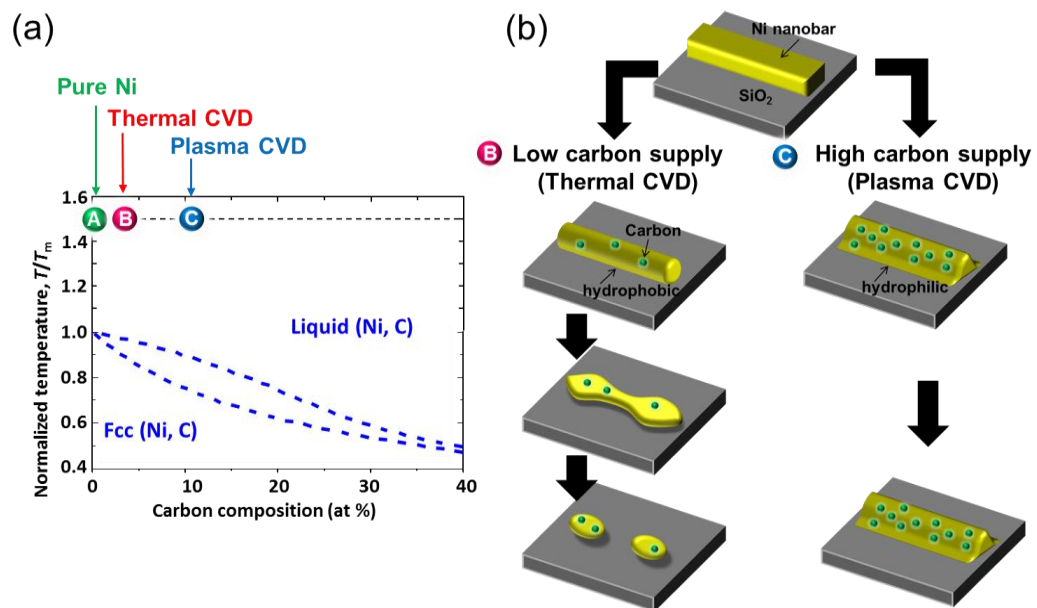


図 3-13: (a)液相(Ni, C)と Fcc 相(Ni, C)の相平衡. A, B, C の点はそれぞれ純 Ni, 熱 CVD 後の Ni, プラズマ CVD 後の Ni を表している. (b)CVD 中高温下における Ni ナノバーの構造安定化機構の模式図.

3.4 冷却過程における架橋 GNR 形成機構

3.3 では CVD 中高温下における Ni ナノバー構造の安定性について議論した．本節では冷却過程における架橋構造形成について述べる．

3.4.1 Ni-C の相分離と架橋構造形成機構

図 3-14(a)に高 Ni 濃度領域における Ni-C の状態図を示す．ここで冷却開始前の Ni ナノバーの状態は Ni が炭素を固溶した液相状態にあると考えられ、プラズマ CVD 後においては熱 CVD 後に比べて、高 C 濃度領域に位置している．架橋構造が形成するための基本的な考え方は Ni ナノバー表面に GNR が析出合成した後、GNR 下部の構造が消失するというものである．このような状況が実現されるためには、液相状態の Ni から GNR が析出合成しなければならない．また図 3-14(a)の状態図において液相 Ni からグラファイトの析出が生じるためには冷却過程において Ni ナノバーの相状態が固液線（赤線）上に存在しなければならない．

ここで熱 CVD 後の Ni ナノバーの冷却過程（赤点）に注目すると、C 濃度が低いため、冷却過程で固液線上に状態が存在しないことがわかる．したがって、熱 CVD 後に冷却を行った場合には液相 Ni からのグラファイトの析出が生じないことがわかる．またこれと CVD 中高温下におけるナノバー構造の不安定化を合わせて考えると熱 CVD による架橋 GNR の合成が困難であることがわかる．一方でプラズマ CVD 後の Ni ナノバーの冷却過程（青点）に注目すると、冷却過程において固液線上に状態が存在し、また液相 Ni 中からグラファイトを析出しながら固液線上にわたって状態変化していくことがわかる．図 3-14(b)に冷却過程における GNR 析出と Ni ナノバー構造の変化の模式図を示す．冷却開始後、固液線に初めて状態が現れる状態 b において GNR の液相 Ni からの析出が生じると考えられる．さらにこの GNR の析出に伴い、Ni 中 C 濃度が急激に減少するため、Ni の下地基板に対する濡れ性が初期状態の良い状態（状態 a）から悪い状態に変化すると考えられ（状態 c）．この濡れ性が悪い状態の Ni は下地基板との接触角 α が大きく、Ni ナノバー構造が容易に形状変化し、Ni ナノバー構造の分裂を引き起こすと考えられる．さらに分裂した Ni ナノバーは下地基板と上部 GNR に挟まれた形状になるため、以下の式で表されるキャピラリーフォース F が働くと考えられる．

$$F = 2w\gamma_s \cos \alpha \quad (\text{式 3-20})$$

ここで w は GNR の幅であり、また基板-Ni 間と GNR-Ni 間の接触角が同じ値であると仮定してい

る．またこの時，Ni の濡れ性が悪く接触角が $\alpha > 90^\circ$ であると考えられるので，電極側方向へキャピラリーフォースを受け，Ni が移動すると考えられる（状態 d）．最終的にこのような過程によって Ni 電極に架橋した架橋 GNR が得られる（状態 e）．このように冷却過程における Ni ナノバーからの GNR 析出に伴い，Ni ナノバーの形状変化が引き起こされることによって，最終的に GNR が Ni 電極に架橋した構造を形成するといった非常にユニークな合成機構によって架橋 GNR が合成されている可能性が示された．

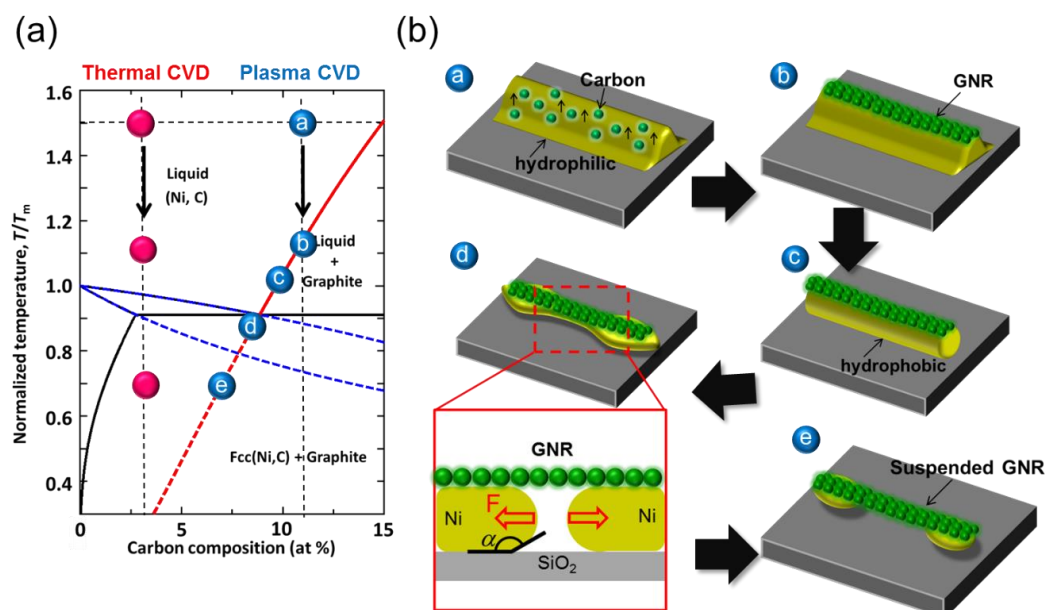


図 3-14: (a) Ni リッチ領域における Ni-C の状態図．赤点と青点はそれぞれ熱 CVD 後とプラズマ CVD 後の冷却過程を示している．また図上の赤線は固液線を表しており，赤点線はナノスケール効果によって延長された固液線である．(b)冷却過程における GNR 析出と Ni ナノバー構造の変化の模式図．

3.4.2 Ni ナノバーの液体不安定性

3.4.1 で示した架橋 GNR 合成メカニズムでは Ni ナノバーが不安定化し形状変化に至ると述べているが、その構造不安定化機構については明瞭ではない。そこで本項では Ni ナノバーが不安定化し、形状変化する詳細な過程に注目し考察した。

液体状態の Ni ナノバーのような一次元液体構造が最安定な構造へ形状変化するメカニズムとしては、一次元構造の端から分裂が生じるエンドピンチング (EP) と呼ばれるものと、ある一定の周期で形状が変化して最終的に粒子化に至るプラトーレイリー (RP) 不安定性によるものがある (図 3-15(a))。またどちらのメカニズムによって形状変化しているのかはオーネズルゲ数 (Oh_R) によって決まることが明らかになっている [70]。 Oh_R は以下の式で表される。

$$Oh_R = \frac{\mu}{\sqrt{\rho\gamma}R_0} \quad (\text{式 3-21})$$

ここで、 μ は液体の粘性、 ρ は液体の密度である、 R_0 は液体の半径である。図 3-15(b) は形状変化メカニズム領域と不安定-安定領域の Oh_R とアスペクト比 Γ のマッピング図であり、ここで Γ は

$$\Gamma = \frac{L}{2R_0} \quad (\text{式 3-22})$$

である。ここで L は液体の長さである。図 3-15(b) では、 Oh_R が 0.1 よりも大きい場合は PR 不安定性が起き、0.1 よりも小さい場合は EP になることが示されている。またアスペクト比が大きい場合、より構造の不安定化が起きやすい。また PR 不安定性で形状変化する場合には、ある一定の波長で構造が揺らぎ、粒子化していくことが知られている。その波長は拡張摂動 (Varicose perturbation) における波数 k を用いて次のように表すことができる。

$$\lambda_{PR} = \frac{2\pi R_0}{k} \quad (\text{式 3-23})$$

また一次元方向の波数 k_{\max} は以下のように表すことができる

$$k_{\max} = (2 + 3\sqrt{2}Oh_R)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{式 3-24})$$

であり, PR 不安定が k_{max} に起因すると考えると, 波長 λ_{PR} は以下のように表すことができる.

$$\lambda_{PR} = 2\pi R_0 \sqrt{2 + 3\sqrt{2}Oh_R} \quad (\text{式 3-25})$$

ここで (式 3-24) (式 3-25) から Oh_R と λ_{PR} の R_0 に対する依存性をグラフにした結果を図 3-16 に示す. 計算に用いたパラメータ値はそれぞれ $\mu = 4.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (1727 K) [71], $\rho = 7.89 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (1727 K)[72], $\gamma_l = 1.77 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ (1727 K) [72]である. この結果から, $R_0 = 17 \text{ nm}$ 近傍が PR 不安定性と EP が入れ替わる閾値になっていることがわかる. また PR 不安定性領域における λ_{PR} は R_0 に対し線形的に変化している. このように融点付近の Ni ナノバーはその幅によって PR 不安定性と EP の両者とも起こり得る可能性がある. そこで実験的に幅が狭い Ni ナノバー (~20 nm) と広い Ni ナノバー (~50 nm) を用いて架橋 GNR の合成を行い, Ni ナノバーの形状変化を評価した. この結果を図 3-17 に示す. 幅が狭い場合と広い場合を比較すると, 幅が狭い場合には Ni ナノバーが比較的周期的に粒子化している様子が観察され, PR 不安定性に近い振る舞いをしていることがわかる. 一方で幅の広い Ni ナノバーを用いた場合には Ni ナノバーと Ni 電極近傍付近で Ni の分裂が起きており, EP よって Ni ナノバーが壊れている様子が確認できた. このような振る舞いは理論的に予測される振る舞いと非常によく一致している. また PR 不安定性の領域で架橋 GNR が合成された場合, 不安定性の波長 λ_{PR} は GNR の長さに対応していると考えられる. そこで, PR 不安定性によって形成されたと考えられる架橋 GNR の長さを測定し, PR 不安定の波長 λ_{PR} と比較した. 測定した GNR のヒストグラムを図 3-18 に示す. 本測定では長さ 500 nm, 幅 20 nm 高さ 70 nm の Ni ナノバーから合成した GNR を用いている. 図 3-18 からわかるように, 合成された GNR の長さは 100 nm 付近にピークをもつことが分かった. (式 3-25)によれば $R_0 \sim 10 \text{ nm}$ に対して λ_{PR} は $\lambda_{PR} = 100.4 \text{ nm}$ であり PR 不安定性の理論から予測される不安定性の波長と非常に近い値であることがわかる. このことから, Oh_R が 0.1 よりも大きくなるような Ni ナノバーから GNR を合成した際には PR 不安定性によって, その周期構造と GNR 長さが決定されることがわかる. よってこれらの結果から, Ni ナノバーの設計, 特に幅の制御によって Ni ナノバーの不安定性機構が PR 不安定性か EP になるかが決定され, これによって最終的な GNR デバイスの構造が決められることが明らかになった.

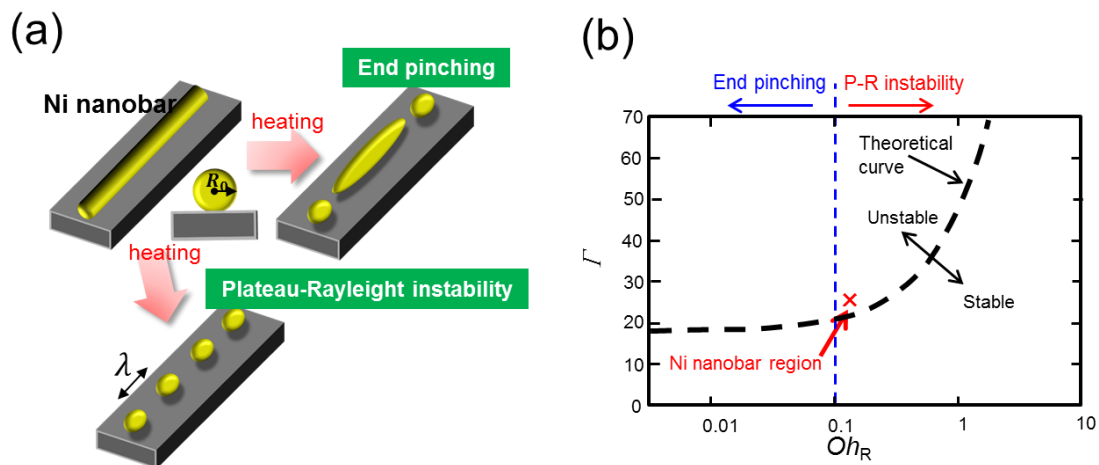


図 3-15: (a)EP と PR 不安定性による Ni ナノバーの形状変化メカニズムの模式図. (b) $Oh_R - \Gamma$ プロットにおける形状変化メカニズム領域と不安定-安定領域のマッピング図.

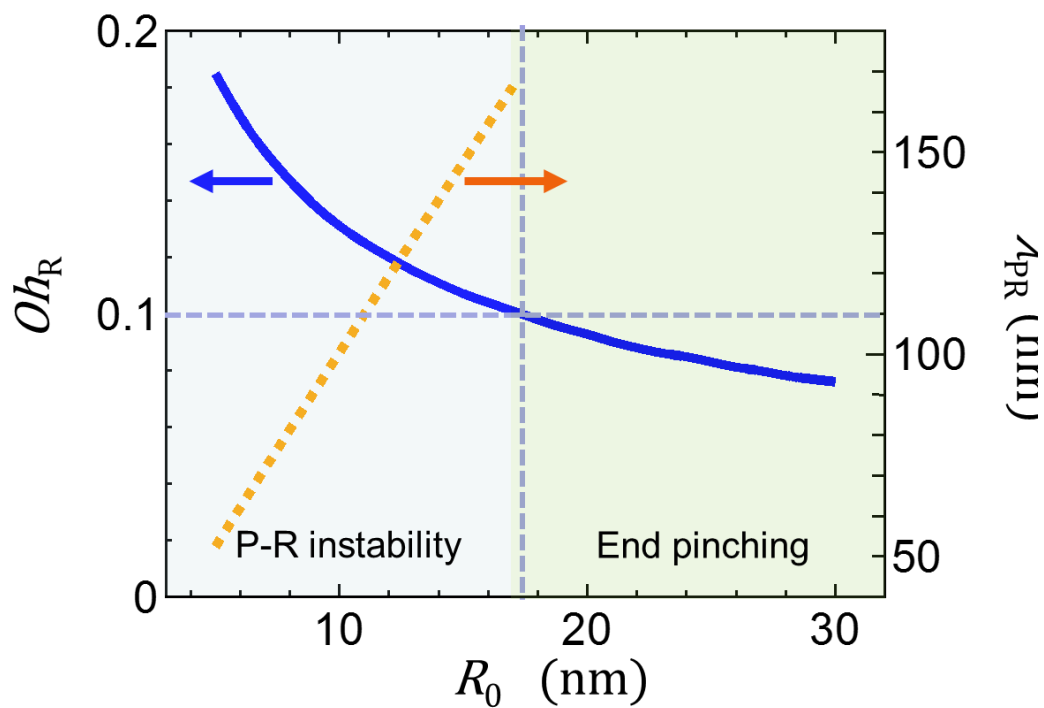


図 3-16: オーネズルゲ数 Oh_R と PR 不安定性の波長 λ_{PR} の R_0 依存性.

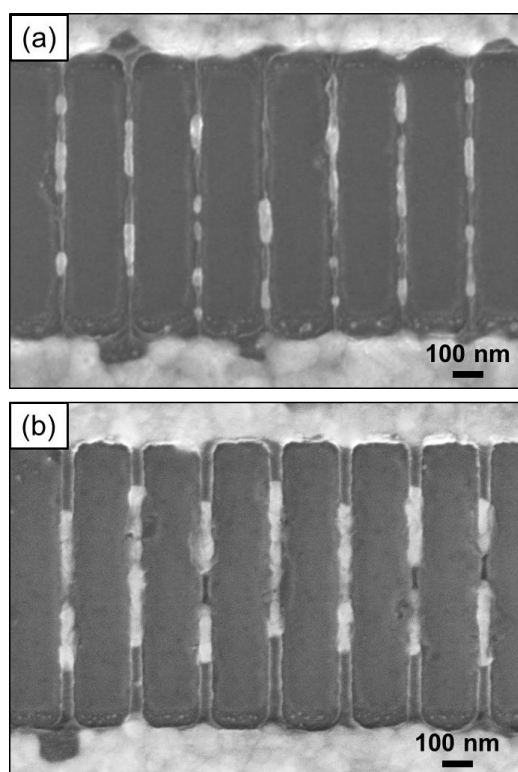


図 3-17: (a)幅の狭い Ni ナノバー(幅~20 nm)と(b)幅の広い Ni ナノバー(幅~50 nm)を用いて合成した架橋 GNR の SEM 像.

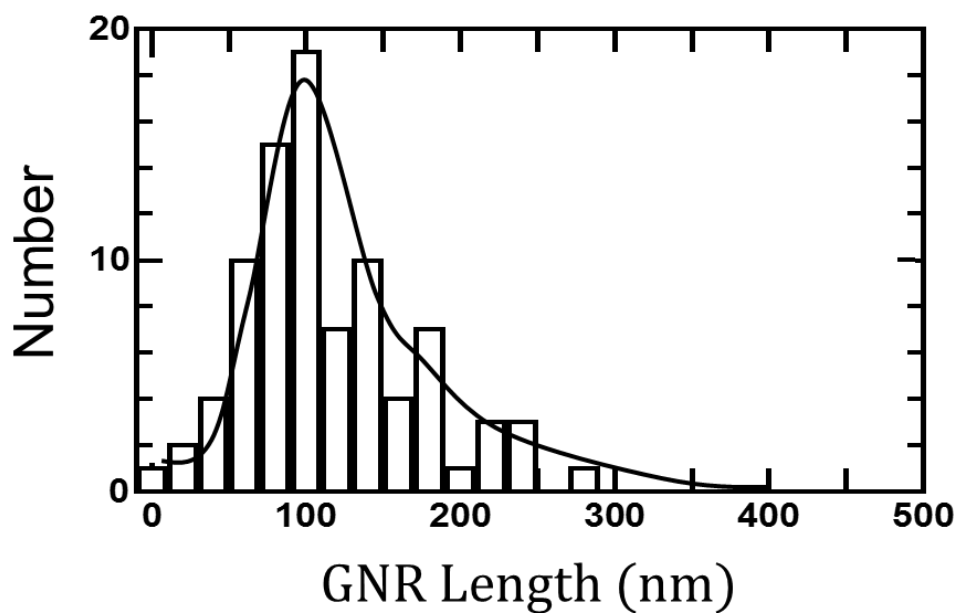


図 3-18: 架橋 GNR 長さのヒストグラム.

3.5 結論

本章では架橋 GNR の Ni ナノバーからの合成機構について述べてきた。まずは、架橋 GNR の合成が冷却過程過程に起きると仮定し、プラズマ CVD 中の高温下において Ni ナノバー構造が安定に存在し、冷却過程において架橋構造を形成するといったモデルを考えた。これを元に、CVD 中高温下における Ni ナノバーの構造安定性と、冷却過程における架橋構造形成について理論、実験の両面から研究を行った。CVD 中高温下における Ni ナノバーの安定性については、プラズマ CVD 下で Ni ナノバーに多量の炭素が供給され、Ni ナノバー中の炭素濃度が上昇することで濡れ性の向上を引き起こし、これによって Ni ナノバー構造が CVD 中高温下においても安定に構造維持できたと結論づけた。さらに冷却過程における架橋構造形成については、Ni ナノバーからの GNR 析出に伴う Ni ナノバー構造の不安定化と形状変化によって説明した。さらにこの Ni ナノバーの不安定性が幅に依存し EP と PR 不安定性によって引き起こされることを示した。

これらの合成機構は通常のグラフェンの CVD 合成と異なる点がいくつかある。特に GNR が Ni-C の液相状態から析出合成されるという点が大きく異なる。通常のグラフェン合成の場合には固相 Ni の結晶構造に固溶した炭素が冷却過程に析出するというものであり、ここで固溶は固相 Ni の結晶格子内に炭素原子が侵入することを指す。ところが液相状態では Ni と炭素原子が共に液相状態になっており、この状態からグラファイトを形成する。そのため通常の方法で想定される炭素固溶度に比べ、液相状態では遥かに多量の炭素原子が同じ系に存在することができる。このことが、プラズマ CVD による多量炭素供給によって Ni の熱力学パラメータが大きく変化した要因ではないかと考えられる。また基板上にパターンニングされた金属ナノ構造から、その形状変化を用いてナノ物質の形成や構造制御を行うという点においては非常に独特な手法であるといえる。近年では金属のナノ構造を固体の脱濡れによって制御しようとする研究が行われており[73-77]、このようなナノ構造の形状変化とナノ材料合成を結びつけることで新たなナノ材料合成生み出されると期待できる。また本研究によってナノ構造の形状変化をプラズマ等の気相側の状態によって制御できる可能性が示された。このような現象の観測は未だほとんど報告されておらず、プラズマによる金属ナノ構造の動的振る舞いの制御という点で、プラズマによるナノ構造合成分野へのさらなる発展性があり、プラズマを用いた全く新しいナノ材料合成手法の開発が期待される。

第4章 架橋 GNR のウェハスケール集積化合成

前章では架橋 GNR の合成機構について述べた。本章では前章で検証した合成機構を元に、GNR の高効率合成に取り組んだ。さらに架橋 GNR デバイス応用へ向けたウェハスケールでの架橋 GNR の高集積化合成を試みた。また集積デバイス応用に不可欠なローカルゲート動作の実証を行った。さらに合成された GNR のエッジ構造とその均一性の評価を行った。

4.1 架橋 GNR アレイの高効率合成

これまで架橋 GNR 合成においては合成効率が低いことが、応用に向け課題となっていた。一方で、前章では架橋 GNR の合成機構を明らかにした。そこで本節では前章で検証した合成機構を元に GNR の高効率合成に取り組んだ。

4.1.1 合成プロセス

架橋 GNR の高効率合成に向けて、合成プロセスの確立に取り組んだ。一般的な CVD プロセスはサンプルの温度をモニターし、目標温度に達した後、サンプルの温度を一定に保ちながら原料ガスと反応させるといった熱平衡プロセスである。一方で、熱電対を用いた一般的な温度測定法では、熱電対の径や材質によってモニターしている温度の温度上昇率が異なることが懸念される。実際のサンプルの温度とモニターの昇温速度が異なってしまう場合、サンプルに対して過剰な加熱を行ってしまいかねない。また Ni ナノバーからの架橋 GNR 合成においては、Ni ナノバーがバルク状態と比べて構造が非常に微細であるため、加熱時間の制御が非常に重要である。そこで、本手法においては加熱時間や原料ガス導入のタイミングをすべて時間制御で行うことでプロセスの再現性を向上させている。そのため本手法では熱平衡状態ではなく、温度が時間的に変化し続けているような場においてプラズマ CVD を行う熱非平衡場を用いたプロセスとなっている。以下に手順を示す。

- ① H_2 ガス雰囲気中で炉と基板の初期温度 T_{IF} , T_{IS} を設定(各温度をデータログにより記録)
- ② 基板ホルダ挿入後 t_{heat} 間加熱し t_{p} 間プラズマ生成(プラズマ生成 t_{CH_4} 前に CH_4 ガスを導入)
- ③ 炉を開放し t_{cool} 冷却
- ④ CH_4 ガスを止め基板ホルダを炉から取り出す

⑤ 炉外で 100℃まで冷却し H₂ ガスを止め大気開放

またプロセス中の電気炉とサンプルホルダ下部に設置した熱電対で測定した温度の時間経過を
図 4-1 示す．また典型的な各種パラメータをに表に示す

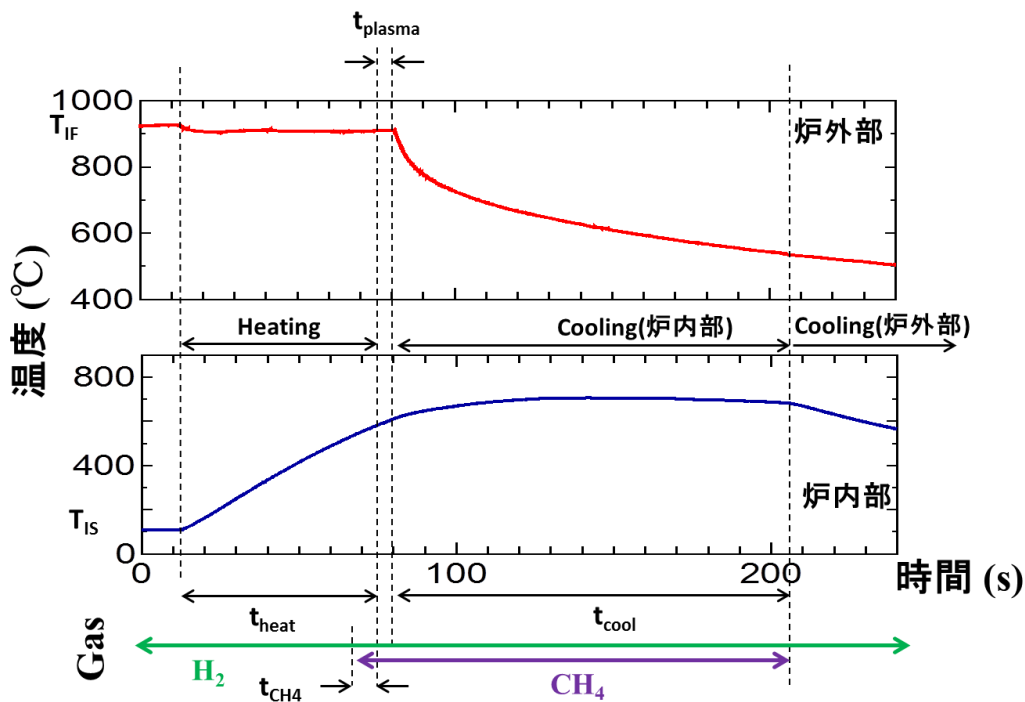


図 4-1: 典型的なプロセス中(a)電気炉と(b)基板ホルダの温度の時間特性.

表 4-1: プラズマ CVD プロセスの各種パラメータ.

T_{IF} : 初期炉温度	800-1000 °C
T_{IS} : 初期基板温度	100 °C
t_{heat} : 基板挿入後加熱時間	60 sec
t_{CH_4} : プラズマ生成前CH ₄ 導入時間	10 sec
t_p : プラズマオン時間	1-60sec
t_{cool} : 炉開放後基板保持時間	2 min
P_{H_2} : H ₂ 雰囲気下ガス圧力	50 Pa
$P_{H_2+CH_4}$: H ₂ +CH ₄ 雰囲気下ガス圧力	250 Pa
CH ₄ : H ₂ : 原料ガス流量比	9 : 1
t_{Ni} : Niナノバー膜厚	50-140 nm
P_{RF} : 高周波電源電力	60 W

また架橋 GNR の高集積化に向け、Ni ナノバーを高集積した Ni ナノバーアレイを作製した。Ni ナノバーアレイを用いた高集積架橋 GNR アレイ合成プロセスの模式図を図 4-2(a)に示す。まず幅が 10 倍程度異なる Ni のバーを組み合わせたパターンを電子ビーム描画リソグラフィによって作製し、この構造に対してプラズマ CVD を行うことで幅の狭い Ni ナノバー部分から選択的に架橋 GNR が合成されるといったプロセスである。また作製した Ni ナノバーアレイを図 4-2(b)(c)に示す。この構造では $10\mu\text{m}^2$ に 400 本の Ni ナノバーを配列することに成功している。

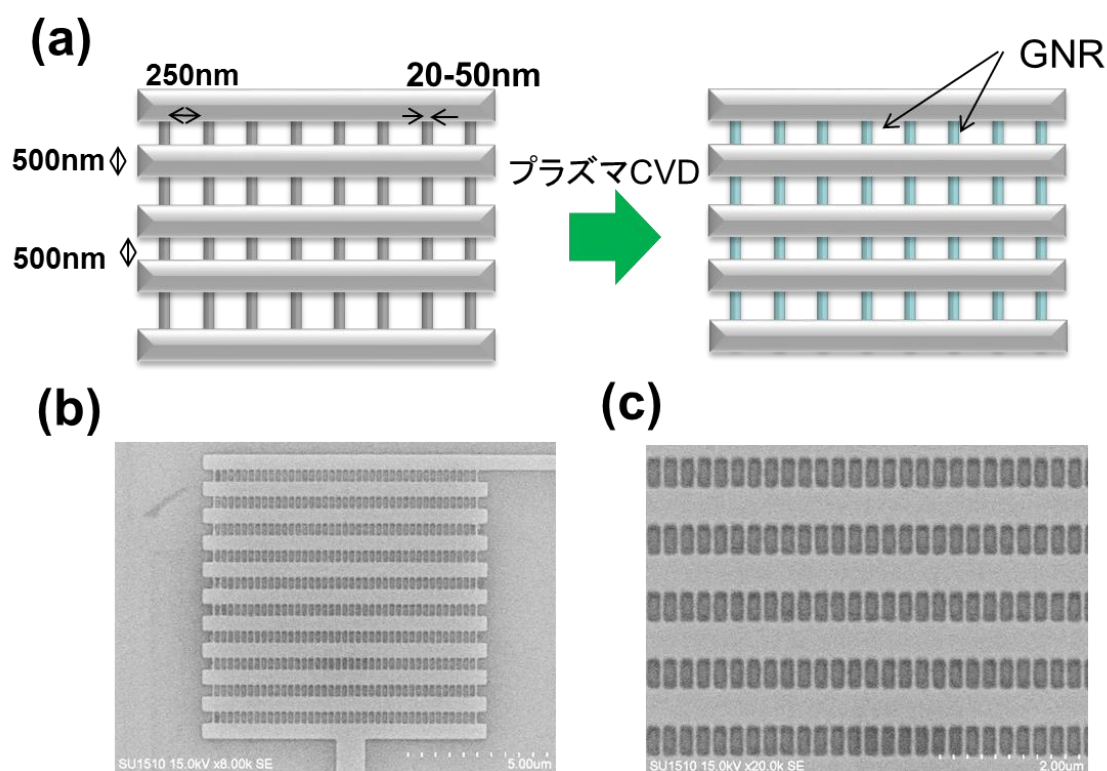


図 4-2: (a)Ni ナノバーアレイからの架橋 GNR 合成プロセスの模式図. (b)ナノバーアレイの SEM 像, (b)低倍率, (c)高倍率.

4.1.2 合成条件最適化による合成効率向上

架橋 GNR の高効率合成に向けて、合成条件の最適化を行った。これまで架橋 GNR の合成はプラズマ CVD 下での Ni ナノバーへの炭素供給量が非常に重要であることが明らかになっている。そこで本プロセスにおいて炭素供給量を制御しているプラズマオン時間 t_p を変化させ実験を行った。

架橋 GNR の合成効率は Ni ナノバーにプラズマ CVD を行った後、各サンプル 40 本の Ni ナノバーを SEM によって測定し、架橋 GNR が合成されている割合を合成効率 Y_{GNR} とした。 t_p を変化させ Y_{GNR} を評価した結果を図 4-3(a)に示す。合成条件は $T_{\text{IF}} = 940\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{Ni}} = 120\text{ nm}$ である。 $t_{\text{Ni}} = 120\text{ nm}$ に対する適正な t_p の値は 15 sec 付近に存在していることが分かる。 $t_p = 15\text{ sec}$ よりも t_p が小さい領域ではプラズマ下における Ni ナノバーへの炭素供給量が少なく Ni 中炭素濃度が低いため、CVD 中の高温下において Ni の濡れ性が悪く、構造の不安定化が促進され、このため冷却前の CVD 高温下において Ni ナノバー構造が壊れ、粒子化してしまい、冷却過程における GNR 析出が起きず、 Y_{GNR} が低い値になったと考えられる。 $t_p = 5\text{ sec}$ の場合の SEM 像を図 4-3(b)に示す。SEM 像からも、GNR が合成されていない領域で Ni ナノバーが粒子化していることがわかる。一方、 $t_p = 15\text{ sec}$ よりも t_p が大きい領域においては、Ni ナノバーへ長時間に多量の炭素が供給され Ni の濡れ性が大幅に向上し、冷却過程中的 GNR 析出による炭素濃度減少によっても濡れ性の変化が大きく表れず、GNR 下部の Ni の不安定化と脱濡れによる粒子化が促進されなかったため、架橋 GNR の合成が行われなかったと考えられる。また $t_p = 30\text{ sec}$ の場合の SEM 像（図 4-3(d)）からも Ni がナノバー領域に多く残留している様子が観測される。またこれらとは対照的に、 $t_p = 15\text{ sec}$ においては Ni ナノバーからの架橋 GNR が高効率で合成されている様子が観測された（図 4-3(c)）。これは冷却前 CVD 中高温下におけるプラズマ CVD 下での Ni ナノバーの安定化と冷却過程における不安定化というプロセスを正常に経た結果であると考えられる。またこれらの結果は前述した架橋 GNR 合成モデルと非常によく一致している結果であり、高温下における Ni ナノバーの安定化と冷却過程における不安定化がバランスする非常に限られた条件でのみ架橋 GNR の合成が可能であることを示している。

これらの結果から架橋 GNR が高効率で合成可能な合成ウィンドウは非常に狭く、架橋 GNR 合成に向けては非常に精密なプロセスの制御が求められることがわかる。またこれは Ni ナノバーが非常に微小なナノ構造で、さらにその液相状態の動的な振る舞いまでも制御しなければならないことに起因している。このような課題に対して、本プロセスにおいてはプラズマオン時間

t_p の他に、加熱やガス導入時間等を精密に時間制御することによって高効率合成を試みた。その結果架橋 GNR の合成ウィンドウが非常に狭いにもかかわらず、90 %以上の高い合成効率で架橋 GNR の合成に成功した。

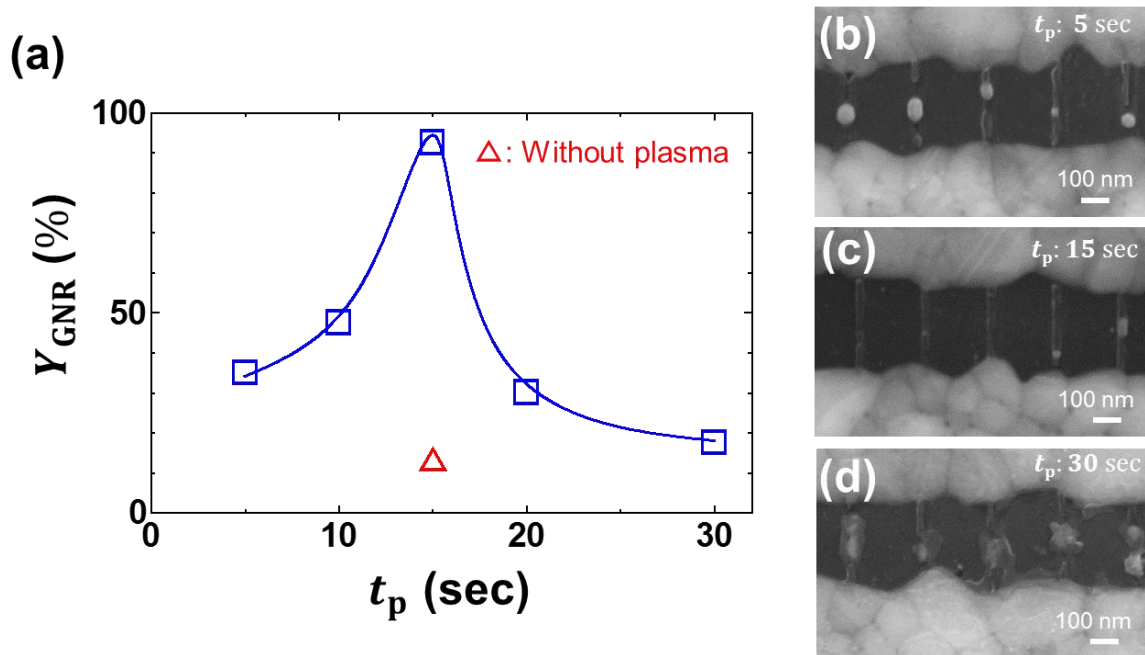


図 4-3: (a)架橋 GNR アレイ合成効率 Y_{GNR} の t_p 依存性. (b) $t_p = 5$, (c)15 sec, (d)30 sec におけるプラズマ CVD 後の SEM 像.

4.1.3 ウェハスケール集積化合成

前項では架橋 GNR をプラズマオン時間の制御によって高効率で合成することに成功した。本項では GNR の応用に向け、ウェハスケールで GNR の合成が可能であるかを検証した。

ウェハは 2 cm^2 のサイズを用いている (図 4-4(a))、またウェハ上に高集積 Ni ナノバーアレイを図 4-4(b)のように多数配列しプラズマ CVD を行い、ウェハスケールでの GNR 合成を行っている。またウェハ上に架橋 GNR が 100 万本集積化される設計になっている。図 4-4(c)(d)にサンプルの光学写真像を示す。また合成された架橋 GNR アレイの SEM 像を図 4-4(c)(d)に示す。また合成された高集積架橋 GNR アレイの合成効率を見積もったところ、98.9 %の高い Y_{GNR} で架橋 GNR が合成されていることが明らかになった (図 4-4(e))。

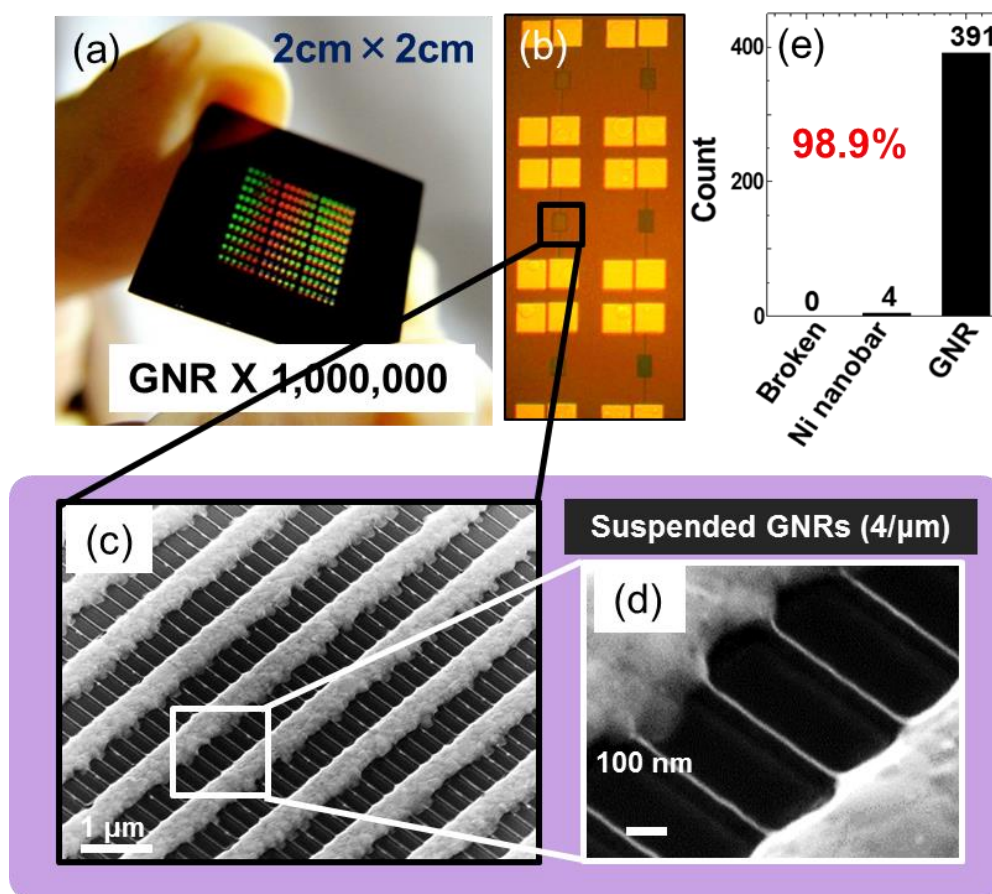


図 4-4: ウェハスケールで高集積された GNR アレイの(a)光学写真, (b)光学顕微鏡像, (c)高倍率, (b)低倍率 SEM 像.

さらに合成したウェハサンプルに対してラマン分光分析を行うことで、架橋 GNR が一部分だけではなくウェハスケールに渡って合成されているかどうかを評価した。ラマンスペクトルは図 4-5(a)に示すようにウェハ上の異なる位置から取得した。それぞれの位置から得られたラマンスペクトルを図 4-5(b)に示す。各位置から取得したラマンスペクトルはほぼ同様であることが確認でき、ウェハスケールに渡って非常に均質な架橋 GNR が合成されていることが明らかになった。これらの結果から本手法を用いてウェハスケールの高集積架橋 GNR アレイの合成に成功したといえる。この結果はこれまで単一デバイス動作の原理実証に留まっていた GNR 研究を実際のデバイス応用フェーズに押し上げる非常に重要な結果であるといえる。

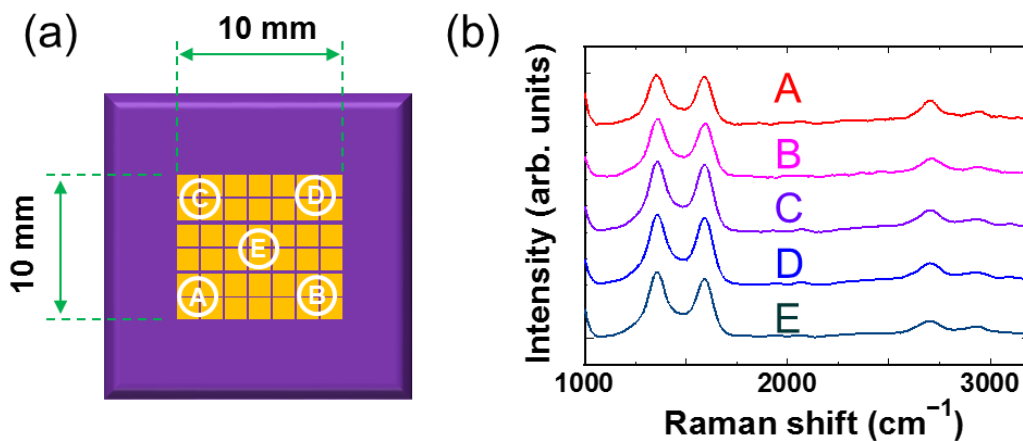


図 4-5: (a)ウェハスケール架橋 GNR アレイを用いたラマン分光分析位置の模式図と、(b)それぞれの位置から取得したラマンスペクトル。

4.1.4 架橋 GNR の形状と架橋構造

合成した GNR の形状や架橋構造を SEM によって観察した。GNR 合成においてはどの程度幅の狭い GNR を合成できるかが、非常に重要である。そこで合成された GNR アレイの中から特に幅の狭い GNR を観測した。観測した GNR の SEM 像を図に示す。その結果、通常のリソグラフィ法では限界とされている幅が 10 nm 程度の GNR が合成されていることが明らかになった。また最小 GNR 幅は 6.9nm で、この幅は約 30 個の炭素原子が並んだ長さと同程度で、原子スケールの非常に微小な構造であることがわかる。

またこれらは幅 20 nm 程度の Ni ナノバーから合成されていることから、初期 Ni ナノバー幅と比べて約半分ほどの幅しか有していないことがわかる。このような初期 Ni ナノバー幅に比べて、幅の狭い GNR が合成されるという結果は先行研究とよく一致している[43]。またこのメカニズムは明らかとなっていないが、いくつか仮説を挙げることができる。まず一つ目の仮説は、Ni ナノバーが形状変化する過程で、Ni 局所的に Ni ナノバーの幅が狭くなり、その上に GNR が析出合成することで初期 Ni ナノバー幅よりも幅の狭い GNR が合成されるというもの。このメカニズムでは GNR が析出合成するタイミングと Ni ナノバーが形状変化するタイミングが非常に重要になってくる。次に GNR が析出合成される際に Ni ナノバー表面全体に渡ってグラフェンが析出するのではなく、Ni ナノバー上部の限られた範囲にのみ GNR が合成し、その後架橋構造を形成するというメカニズムが考えられる。このメカニズムでは Ni 表面の上部において優先的に GNR が析出し易い状態になっている必要がある。Ni ナノバーの断面形状を考えると、基板の存在によって完全に等方な円ではなく、局所的に曲率が異なるような断面になっていると考えられる。このため局所的な表面エネルギーが異なり、GNR が析出し易い領域が限定され、GNR 幅が狭くなった可能性がある。さらに GNR エッジのローリングがメカニズムとして考えられる。これは初期 Ni ナノバー幅と同様の幅で合成された GNR のエッジがローリングし、幅が狭く見えているというメカニズムである。

次に合成された GNR アレイにおいて GNR が架橋構造を有しているかどうかを確認した。観測手法としては SEM 観測中にウェハを垂直に設置することで、GNR アレイの側面から SEM 像を測定した。測定した SEM 像を図に示す。これらの SEM 像から、大面積領域に渡って GNR が Ni 電極に架橋している様子が明確に観測できた。

これらの SEM 観測により、本手法によって幅 10 nm 以下の非常に幅の狭い GNR を大面積領域で架橋合成することが可能であることが示された。

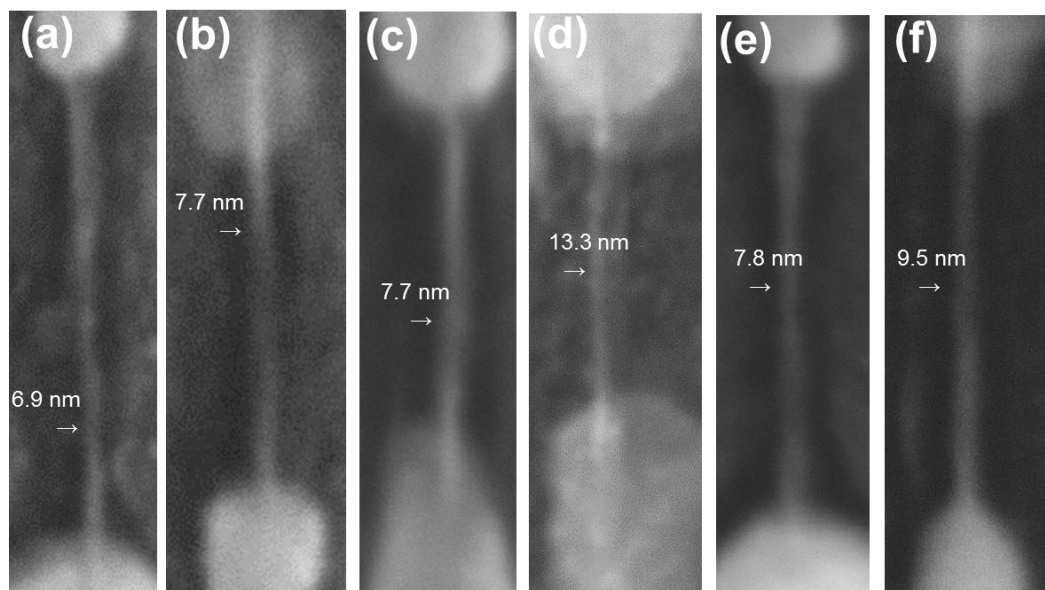


図 4-6: (a)-(f)本手法で合成した 10 nm 程度の幅をもつ架橋 GNR の SEM 像

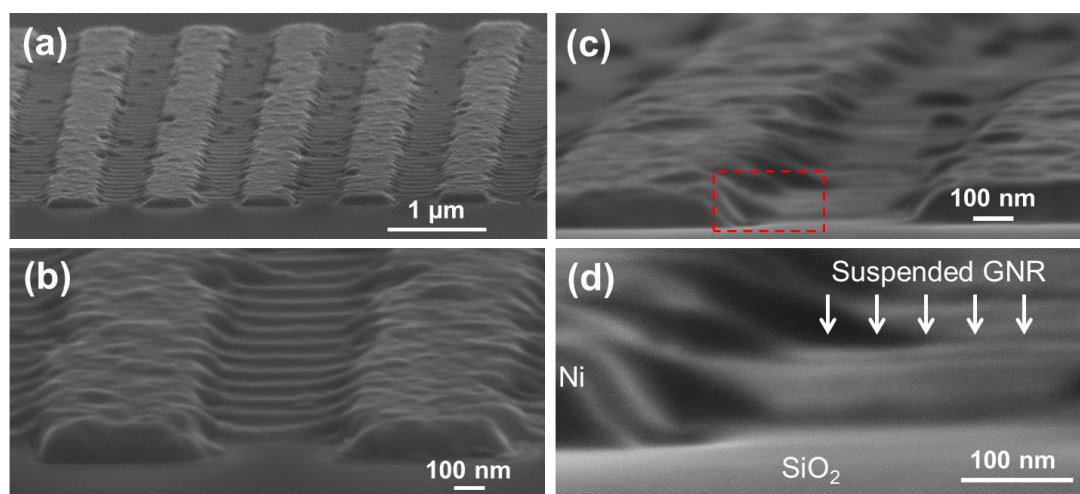


図 4-7: (a)-(d)架橋 GNR アレイを横から観測した SEM 像.

4.2 サイドゲートによる架橋 GNR のローカルゲート動作

ここまで独自のプラズマ CVD プロセスの合成条件最適化によってウェハスケールでの架橋 GNR の高集積化合成を実現した。一方で実際の集積回路動作に向けては一つ一つの電界効果トランジスタ (FET) を個別に動作させる必要がある。通常の Si を用いた FET では Si 上に絶縁体を堆積し、その上に金属電極を設置することでトップゲート電極による FET 動作を可能にしている。一方で本手法によって合成された架橋 GNR の場合、 SiO_2/Si 基板の下部に電圧を印加し、膜厚 300 nm の SiO_2 を絶縁層とすることで基板上に合成されたすべての架橋 GNR に共通なバックゲートによって動作させることに成功している。しかしながらこの手法では架橋 GNR-FET を個別に動作させることができず、集積回路動作に向けては課題であり、架橋 GNR のローカルゲートによる FET 動作が必要不可欠であるといえる。一方で Si を用いた FET で一般的なトップゲート構造では GNR に対して直接絶縁膜を堆積する必要があるため、完全にフリースタンディングな状態である架橋 GNR の利点を失ってしまいかねない。さらに、トップゲートの作製は架橋 GNR 後にリソグラフィプロセスを用いる必要があるため、有機溶媒やレジスト残留による影響が懸念される。そのため合成したままでフリースタンディングな直接合成架橋 GNR の利点を活かすことのできる、架橋 GNR 後のポストプロセスを行わないローカゲート FET 構造が必要であると考えた。

そこで本研究ではプラズマ CVD による架橋 GNR 合成を行う前に、Ni ナノバーの両サイドに電極を設置し、その後 Ni ナノバーのみから選択的に架橋 GNR を合成する手法を考案した。この手法によって架橋 GNR 両脇にサイドゲートが設置された架橋 GNR のサイドゲート FET をポストプロセス無しで実現することが可能である。架橋 GNR のサイドゲート FET デバイスの模式図を図 4-8(a)に示す。また実際に電子ビームリソグラフィによって作製した Ni パターンの SEM 像を図 4-8(b)に示す。またこのような Ni パターンを用いてプラズマ CVD を行い架橋 GNR の合成を行った結果、サイドゲート電極の構造は維持されたまま、Ni ナノバー部分のみから選択的に架橋 GNR を合成することに成功した。本手法によって合成したままの架橋 GNR のサイドゲート特性を測定することが可能である。またこのような架橋 GNR にサイドゲートを設置した例は世界で初である。

これまでグラフェン[78-81]や GNR[82-84]のサイドゲート動作はいくつか報告がある。特に GNR に対してのサイドゲートによる電界印加に関して興味深いのは、グラフェンチャネルの幅が狭くなっていくにつれてサイドゲートによるキャリア密度の変調効果が高まる点である[81]。

サイドゲート電圧 V_{SG} による変調効率 η は次の式で表すことができる。

$$\eta = \left| \frac{\Delta V_{CNP}}{\Delta V_{SG}} \right| \quad (\text{式 4-1})$$

ここで V_{CNP} はグラフェンの $I_{DS} - V_G$ 曲線において、抵抗値が最大になる電荷中性点における V_G の値である。文献[81]では幅 50 nm のグラフェンに対し、サイドゲートを 200 nm 離れた構造において $\eta = 0.154$ という計算結果を得ている。そこで本デバイスにおいてもサイドゲートによる変調効果を測定した。サイドゲート電圧 V_{SG} を印加した状態で、 $I_{DS} - V_G$ 曲線を取得した結果を図 4-9(a)-(c)に示す。測定は 15 K 下の低温で行った。サイドゲートの値を負から正に変化していった場合、電荷中性点電圧 V_{CNP} が負へ変化していることがわかる。この結果は GNR の極性が p 型から n 型へ変化していることを示している。またサイドゲートによる架橋 GNR の FET 動作の原理実証に成功したといえる。また図 4-9(d)に示す I_{DS} の $V_G - V_{SG}$ マッピングからも、 I_{DS} が V_{SG} によって連続的に変化していることがわかる。また $I_{DS} - V_G$ から V_{CNP} を抽出した結果を図 4-9(e)に示す。この $V_{CNP} - V_G$ 特性を線形近似し直線の傾きから η を求めたところ、 $\eta \sim 1$ であることが明らかになった。この結果は文献[81]と比べて非常に高い値であることがわかる。この要因としては GNR の幅が非常に狭いこと、サイドゲート-GNR 間距離が比較的近いことが挙げられる。一方で、GNR が架橋構造を有しており基板から離れているため、バックゲート電圧による変調効果が低かったことも要因の一つとして考えられる。しかしながら、 $\eta \sim 1$ という結果は本デバイスのローカルゲート動作という点では、非常に有効な手段であると考えられる。

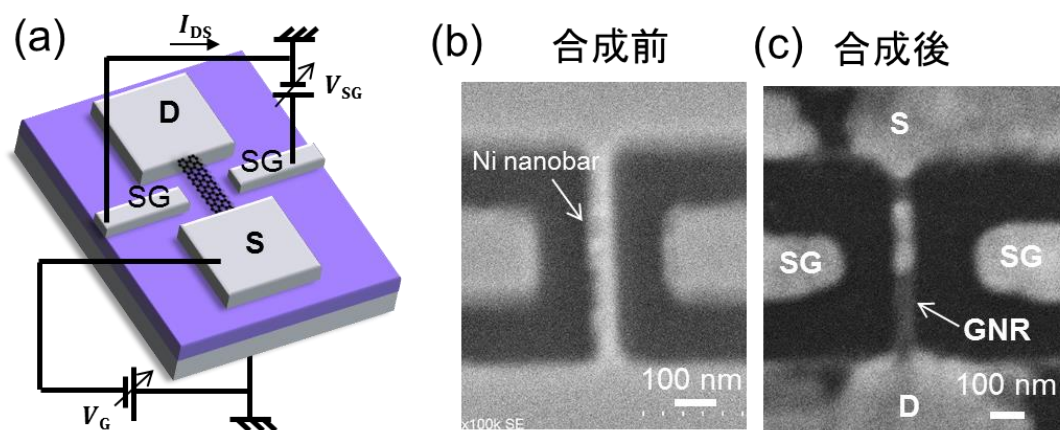


図 4-8: (a)架橋 GNR を用いたサイドゲート電界効果トランジスタ (FET) の模式図. 架橋 GNR サイドゲート FET の(b)合成前と(c)合成後の SEM 像.

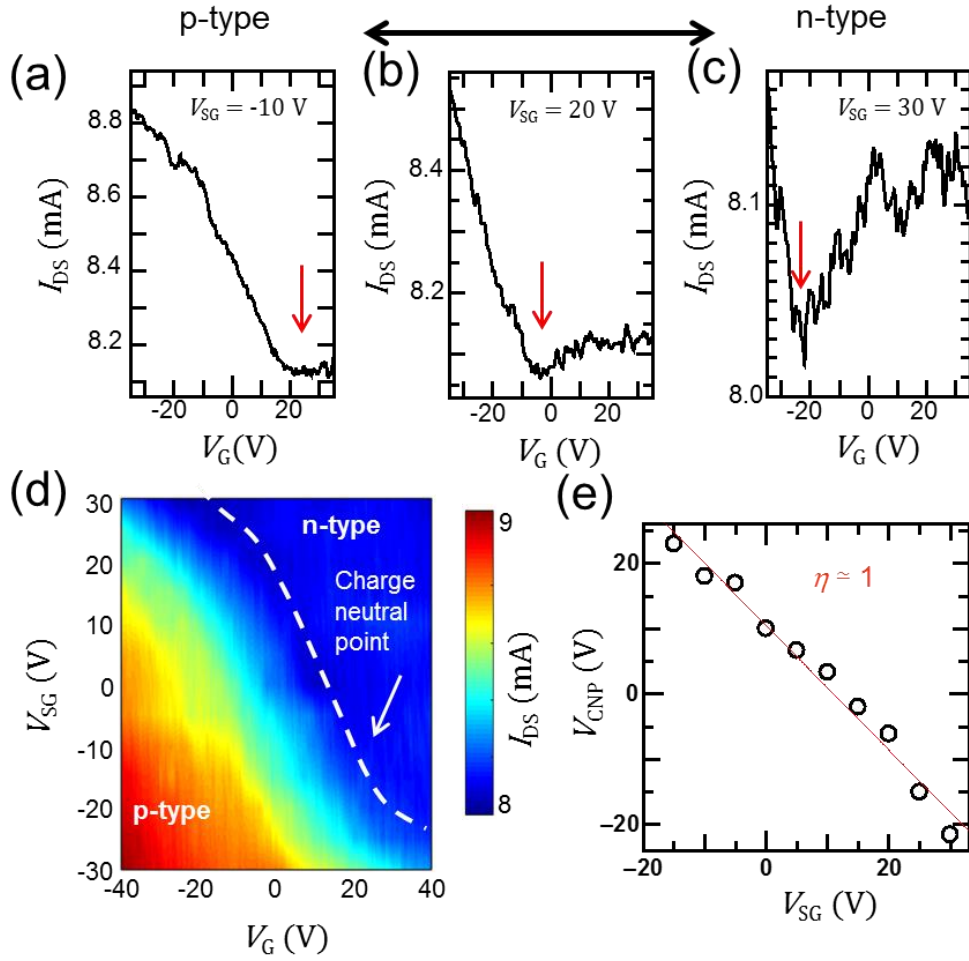


図 4-9: (a)-(c) V_{SG} を変化した場合の $I_{DS} - V_G$ 曲線, (a) $V_{SG} = -10$ V, (b) $V_{SG} = 20$ V, (c) $V_{SG} = 30$ V. (d) I_{DS} の $V_G - V_{SG}$ マッピング. (e) V_{CNP} の V_G 依存線, 線形近似直線から $\eta \sim 1$ が導出される.

4.3 偏光ラマン分析によるエッジ構造均一性の評価

GNR の半導体特性やエッジスピン等の特異な物性はそのエッジ構造に強く依存している。そのため GNR のエッジ構造解析は GNR 応用に向けて必要不可欠である。そこで今回は偏光ラマン分光分析を用いて GNR のエッジ構造解析を行った。

4.3.1 架橋 GNR の偏光ラマン特性

通常のグラフェンシートはラマン散乱の偏光特性をもたないが、グラフェンシートが円筒状になった CNT や、GNR においてはその一次元構造による量子閉じ込め効果によってラマン散乱に偏光特性が現れることが明らかになってきている[86-91]。また方向が揃ったグラフェンのエッジで観測される D バンドも、偏光特性をもつことが知られている[85]。そこで本手法で作製した架橋 GNR においてもラマン散乱の偏光特性を観測した。偏光ラマン分光分析装置の概略図を図 4-10(a)(b)に示す。本装置においてはレーザー光の直後に $\lambda/2$ 波長板を設置し、偏光方向の調整を行っている。その後このような偏光レーザー光を対物レンズで GNR サンプルに入射し、その反射光を偏光板に透過させ、さらにデポラライザーを透過した後、分光分析を行っている。また入射レーザー光の偏光方向を固定し、サンプルステージを回転することで、GNR 軸と偏光方向の角度 θ を変化させ、偏光ラマン特性を取得している。またサンプルとしては本手法で得られた架橋 GNR アレイを用いている。また GNR 幅はおおよそ 10-20 nm であり、設計したナノバール長さは 500 nm であるが、Ni 粒子の残留により、GNR 長はおおよそ 100-300 nm である(図 4-10(c)(d))。またレーザー波長は 488 nm, 532 nm を用いている。またレーザー直径は 1 μ m 程度である。

またそれぞれの θ から得られたラマンスペクトルから D バンド強度 (I_D)、G バンド強度 (I_G)、2D バンド強度 (I_{2D}) を抽出し評価した。それぞれのピーク強度の極座標プロット (図 4-11(a)-(b)) から、すべてのピークにおいて偏光ラマン特性が確認された。このような偏光ラマン特性は一次元グラファイト構造における量子閉じ込め系での光吸収の選択則を考慮することで説明することができる。またラマン散乱は入射光子の吸収、と格子の生成、散乱光子の放出の三段階プロセスから光吸収の効率は光吸収効率と強く関わっている。二次元グラファイトにおける光吸収 (放出) 係数 $W_{\text{abs,ems}}$ は以下の式で表すことができる[85]。

$$W_{\text{abs,ems}} \propto \frac{|\vec{P} \times \vec{k}|}{k^2} \quad (\text{式 4-2})$$

ここで \vec{P} は偏光ベクトルを表している．またここから GNR の量子化条件を考慮すると

$$W_{\text{abs,ems}} \propto \cos^2 \theta \quad (\text{式 4-3})$$

また今回のような，入射光と反射光を同じ偏光方向で取得する VV 測定の場合，ラマン強度 I は次のように表すことができる．

$$I \propto \cos^4 \theta \quad (\text{式 4-4})$$

ここで測定した結果に対して $\cos^4 \theta$ のフィッティングを行ったところ，すべてのピークにおいて相関係数 $|r|$ が $|r| > 0.93$ 以上の高い精度でフィッティングが可能であった．これらのことから本手法で合成された架橋 GNR が理論的に予想される量子閉じ込めを引き起こしていることが確認できた．

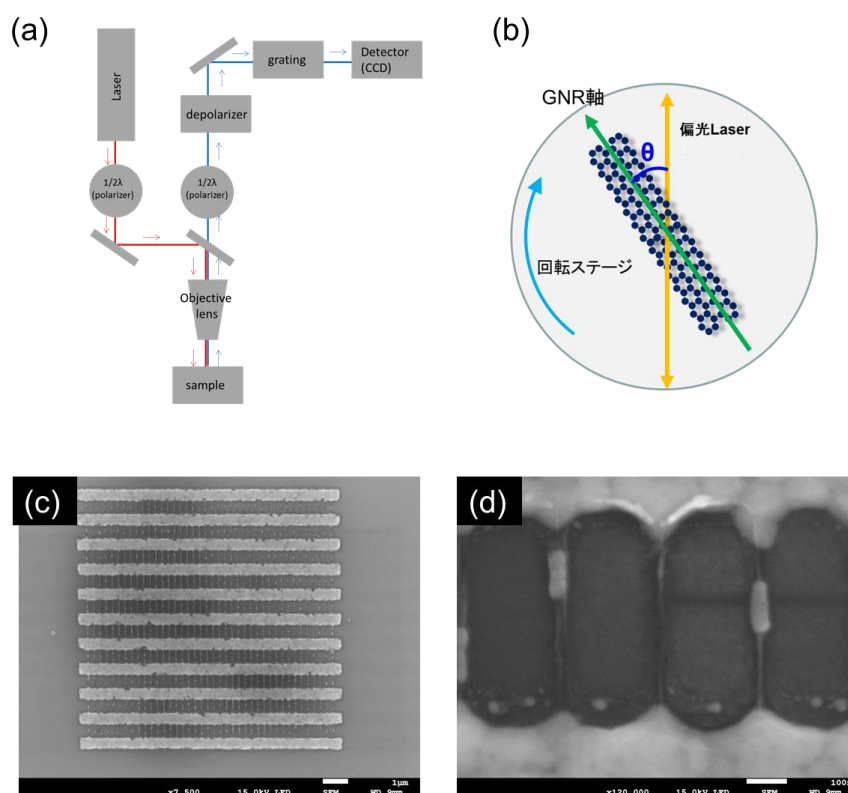


図 4-10: (a)偏光ラマン分光分析装置の概略図．(b)GNR の回転ステージ上測定 of 概略図．測定に用いた架橋 GNR アレイの(c)低倍率，(d)高倍率 SEM 像．

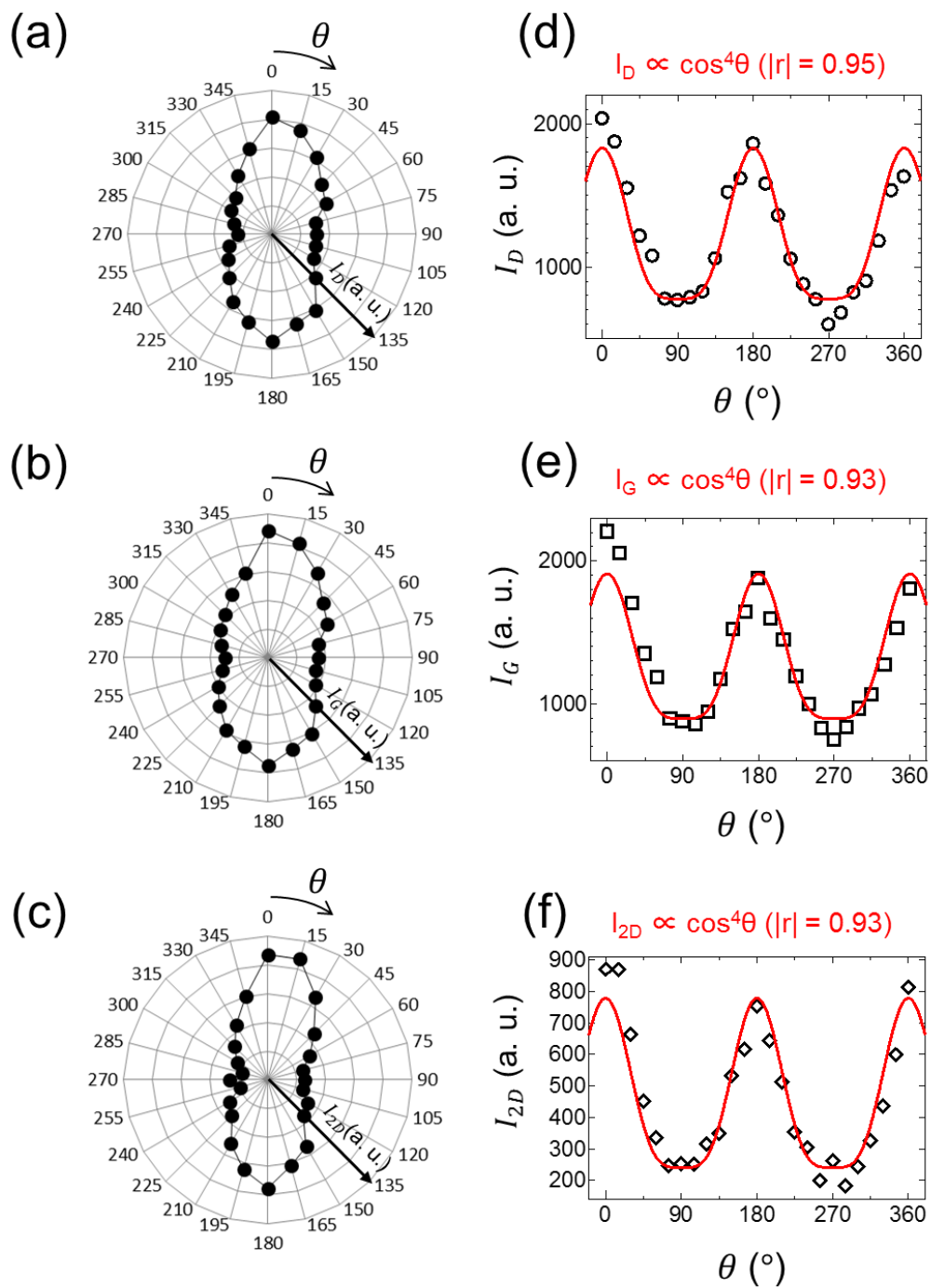


図 4-11: (a) I_D , (b) I_G , (c) I_{2D} の Polar plot. (d) I_D , (e) I_G , (f) I_{2D} の θ 依存性. 赤線は最小二乗法によるフィッティングによって求めた曲線. レーザー波長は 488 nm.

4.3.2 偏光ラマン分光分析によるエッジ解析

次に偏光ラマンスペクトルを用いて、GNR のエッジ構造の解析を行った。グラフェンのエッジにおいてエッジと平行方向の偏光レーザーを入射した場合、アームチェアエッジとジグザグエッジでのキャリアの弾性散乱による波数ベクトル \vec{k}_a と \vec{k}_z の向きが異なっており、これによってジグザグエッジにおける弾性散乱の場合では、運動量保存則を満たさないため、共鳴ラマン散乱が起きず、D バンドがほとんど検出されない。そのため一般的に観測される D バンドはアームチェアエッジに由来していると考えられる。これらのことから文献[87]では $\theta = 0^\circ$ の GNR と偏光方向が平行な条件における D バンド強度と G バンド強度の比 $I_{D\parallel}/I_{G\parallel}$ の大きさによって、アームチェアエッジかジグザグエッジかを判断する手法が用いられている。文献[87]では CNT のアンジップによって作製した複数の GNR の $I_{D\parallel}/I_{G\parallel}$ を評価しており、 $I_{D\parallel}/I_{G\parallel}$ が 0.5~10 の幅で変化している。ここで本手法により作製した架橋 GNR の $I_{D\parallel}/I_{G\parallel}$ は 1.05 であり、文献の値と比べて比較的低い値であるためジグザグエッジに近い構造を有していることが示唆される。

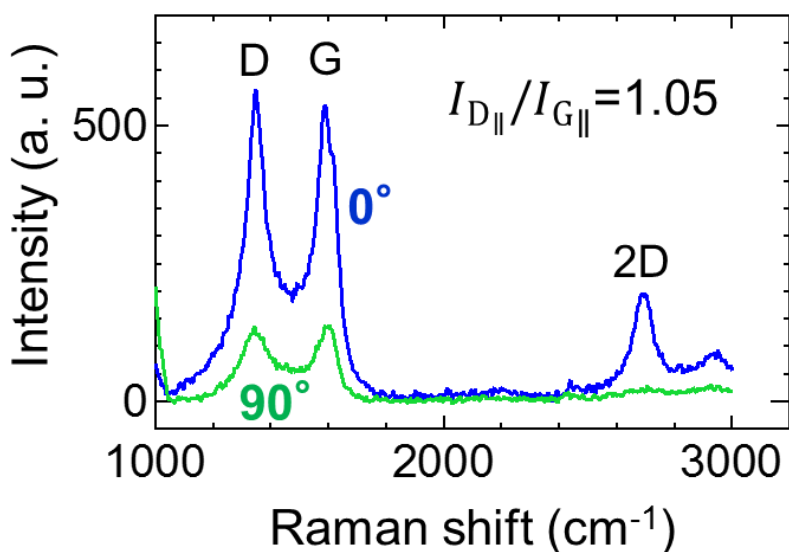


図 4-12: $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ における架橋 GNR のラマンスペクトル。レーザー波長は 532 nm.

4.3.3 GNR アレイのエッジ構造均一性評価

次に偏光ラマン分光分析によるエッジ構造解析手法を用いて、架橋 GNR アレイの大面积領域でのエッジ構造の均一性を評価した。手法としては偏光方向と GNR 軸方向の角度が $\theta = 0^\circ$ になるように回転ステージを設定し、ラマンスペクトルマッピングを行うことで、大面积領域における GNR エッジ構造の解析を行った。取得した $I_{D\parallel}$ と $I_{D\parallel}/I_{G\parallel}$ のマッピング像をそれぞれ図 4-13(a)(b)に示す。 $I_{D\parallel}/I_{G\parallel}$ マッピング像から $I_{D\parallel}/I_{G\parallel}$ が大面积領域においても大きく変化していないことがわかる、さらにマッピング像から GNR 一本一本からのスペクトルを抽出し、 $I_{D\parallel}/I_{G\parallel}$ を導出しヒストグラムとして示し、参考文献の値と比較した(図 4-13(c))。この結果から、架橋 GNR における $I_{D\parallel}/I_{G\parallel}$ は非常に狭い分布を有していることがわかった。つまり、本手法によって得られた架橋 GNR が大面积領域にわたってジグザグエッジに近いエッジ構造を有していることが明らかになった。

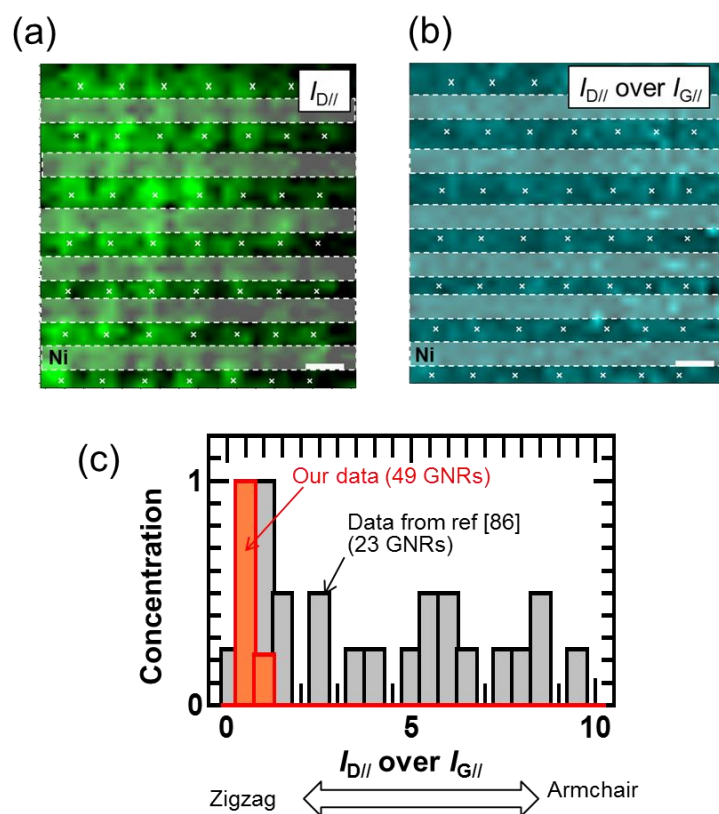


図 4-13: (a) $I_{D\parallel}$ と(b) $I_{D\parallel}/I_{G\parallel}$ のマッピング像。マッピング像中の×印は GNR の位置を表している。 (c)複数の架橋 GNR から取得した $I_{D\parallel}/I_{G\parallel}$ のヒストグラム。参考文献[87]の文献値との比較を行っている。

4.4 結論

本章では合成条件最適化によるウェハスケールでの架橋 GNR の集積化合成を試みた。さらにその応用に向けたローカルゲート構造の検討と偏光ラマン分光分析によるエッジ構造の解析を行った。

合成条件最適化に関しては、プラズマによる Ni ナノバーへの炭素供給量をプラズマオン時間 t_p によって精密制御することによって合成効率 90%以上の高い合成効率を実現した。またこれを元にウェハスケールでの架橋 GNR の高集積化合成を実現した。この結果は GNR 応用に向け非常に重要な結果であり、これまで単一デバイス動作に留まっていた GNR 研究の進展に大きく寄与するものである。しかしながら、GNR の合成ウィンドウは非常に狭く、プラズマからの炭素供給が適正值よりも少なすぎる場合でも、多すぎる場合でも合成効率が低いという結果になった。そのため架橋 GNR の高効率合成のためには非常に精密な合成条件の制御が必要である。さらには、本研究においては Ni ナノバーの幅や膜厚が変化した際にどのように最適合成条件が変化するのかについては言及することができなかった。その要因として Ni ナノバーの結晶構造の制御が困難であった点が挙げられる。特に CVD 中高温下における Ni ナノバーの構造安定性は Ni ナノバーの結晶性に大きく影響されると考えられるため、本来 Ni ナノバーの結晶構造制御は非常に重要な課題である。この点については今後の研究の進展に期待したい。

サイドゲート構造によるローカルゲート動作に関しては、あらかじめ Ni ナノバーにサイドゲートが配置された Ni パターンを用いてプラズマ CVD を行うといった非常に独特な手法で架橋 GNR のサイドゲート FET デバイスの作製に成功した。架橋 GNR にサイドゲートを設置した例はこれまで無く、意義のある成果であるといえる。この手法を用いることで、GNR のインバーター等の集積回路素子の動作が原理的に可能になったといえ、GNR デバイスの集積回路動作の実現が期待される。また垂直方向電界と平行方向の電界をそれぞれ独自に制御することが可能であり、GNR の電子状態を変調させる自由度が増えるため、物性研究への展開が期待される。特にジグザグエッジ方向と直行し GNR 面と平行な電界をジグザグ型 GNR に印加することで、ハーフメタル特性が現れることが予測されている。これらのことから架橋 GNR にサイドゲートを設置する技術は非常に重要な技術であるといえる。

偏光ラマン分光分析による架橋 GNR のエッジ構造解析については、本手法で作製した GNR が明確に偏光ラマン特性を有することが明らかになった。またこれらの振る舞いから本手法で合成した架橋 GNR がジグザグエッジに近い構造を有していることを明らかにした。一方でこれ

らの結果は GNR の一次元構造による量子閉じ込め効果と一次元エッジ端によるものと解釈することができる。また、これらどちらの効果が支配的に表れているのかという点については本研究では明確に示すことができなかった。そのためこのような偏光特性とエッジ構造の関係性については更なる議論が必要である。また本研究ではエッジ構造についての情報を偏光ラマン以外から得ることができなかった。一般的にエッジの構造分析には走査型トンネル顕微鏡 (STM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた測定が必要である。本手法でこれらの測定を行うためには合成した架橋 GNR を他の基板や TEM 測定用グリッドに転写する技術が必要不可欠であり、これらに関しては未着手である。これらに関してはエッジ構造解析に向け非常に重要な技術であるため、今後の研究の発展に期待したい。

第5章 架橋 GNR の光電子デバイス応用

ここまで架橋 GNR のウェハスケールでの集積化合成に成功し、架橋 GNR のデバイス応用が可能になった。そこで本章では架橋 GNR の光電子デバイス応用に向け研究を行った。

5.1 グラフェンの光応答

まず GNR の光電子デバイス応用を検討するにあたり、一般的なグラフェンにおける光応答について説明する。グラフェンの光応答特性は近年、非常に注目を集められ研究されている。これは主にグラフェンの特殊な電子構造に由来する。グラフェンの電子構造は K 点付近で線形分散をもつことが知られている。この電子構造によって非常に広い波長領域の光を吸収することが可能である[92]。そのため、グラフェンはこれまでデバイス動作させることが難しかったテラヘルツ領域で動作するテラヘルツデバイスへの応用が期待されている[93]。このような光電子デバイスに向けた利点をもつことから、グラフェンを用いたフォトダイオードやフォトコンダクター応用が多く研究されている。一方でグラフェン中の励起子の寿命は数 psec と非常に短く、電荷分離し電流として取り出すのが難しいという欠点がある[94]。そのため、理想的なグラフェンの光応答性の指標である受光感度 R_{es} が数 A/W 程度と非常に小さいことが課題になっている[95]。この課題に対し、 R_{es} 増加に向けた取り組みとして、様々な手法が報告されている。まずはグラフェンにバンドギャップを発現させることである。バンドギャップの発現により、光吸収効率が増加し、 R_{es} の増加が期待できる。バンドギャップを発現させる手法としては二層グラフェンへの垂直電界印加やドーピング、ナノリボン化が考案されているが、酸化グラフェンを用いた手法で特に光デバイス応用研究が先行している[96-97]。またグラフェンを用いて光学構造を作製する手法も考案されている。この手法ではグラフェンの形状を加工し、そのナノ構造のプラズモン共鳴を用いている[98-100]。また光導波路やキャビティと組み合わせる手法も考案されている[101-104]。さらにはナノ粒子や他の二次元材料と組み合わせる方法も注目を集めている[105-107]。またグラフェンに欠陥を導入し、キャリアがトラップされるトラップサイトをグラフェンに導入し、励起子の寿命を長寿命化することで R_{es} を増加させる手法も考案されている[108]。このようにグラフェン高性能光電子デバイス実現に向けては様々な試みがあり、本手法で合成された架橋 GNR が光電子デバイス応用に向けどのようなポテンシャルを有しているか検討する必要がある。

5.2 架橋 GNR の光応答

前節で述べたグラフェンにおける R_{es} 向上に向けたアプローチを元に、本研究で扱う架橋 GNR アレイが光電子デバイス応用に向けてどのような利点を有しているのかを検討する。架橋 GNR アレイデバイス系の模式図を図 5-1 に示す。まず幅の細い GNR にはバンドギャップが発現する可能性があり、バンドギャップに由来する R_{es} の増加が期待される。また架橋 GNR アレイは GNR の一次元構造が周期的に並んでいる構造であり、この構造によるプラズモン共鳴を利用する方針も考えられる。また Ni ナノバーの構造や不安定性を制御することによって Ni ナノ粒子の形状や位置、周期構造を制御できる可能性もある。また GNR に特有なエッジ状態も利用できる可能性があり、特にエッジ欠陥などにできるトラッピングサイトを活用するという方法も考えられる。またトラッピングという点では Ni ナノ粒子や電極界面でも同様に起きる可能性がある。このように本手法で作製した架橋 GNR アレイは光電子デバイス応用に向けて多くの利点を有しており、高性能デバイスの実現が期待される。そこで架橋 GNR アレイを用いて光照射実験を行い、その光応答特性と応用を検討していく。

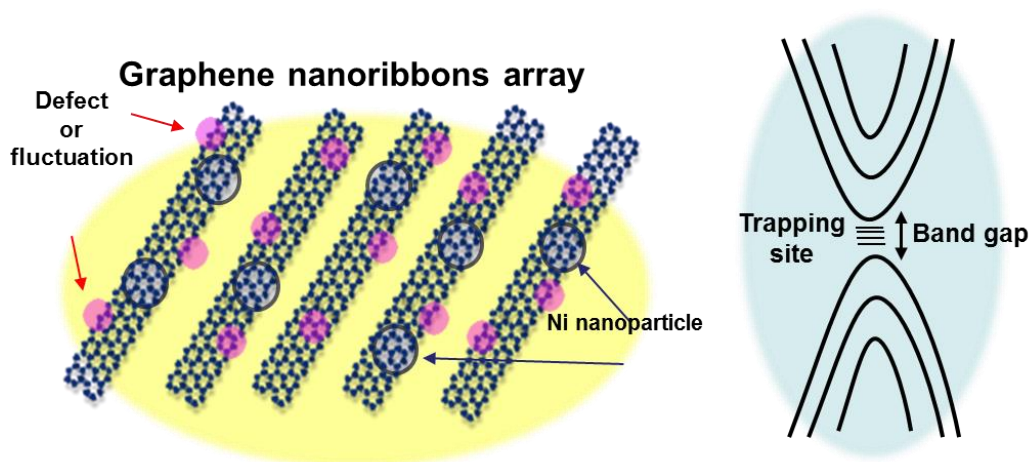


図 5-1: 架橋 GNR デバイス系の模式図.

5.2.1 架橋 GNR アレイ電界効果トランジスタ (FET)

架橋 GNR アレイの光応答測定に向けて、架橋 GNR アレイの FET デバイスを作製した。作製した FET デバイスを図 5-2(a)(b)に示す。電極は櫛型になっており、その電極間に 440 本の架橋 GNR が並列接続されている。また FET デバイスを用いた光照射実験の模式図を図 5-2(c)に示す。本測定では V_G 、 V_D バイアスを変化させながら I_{DS} の変化を測定することができる。また光源としては太陽光を模擬したスペクトルをもつ、ソーラーシミュレータを用いた。また測定は高真空下において行っている。図 5-2(d)にダーク下と光照射下において測定した $I_{DS} - V_G$ 曲線を示す。まずダーク下において、通常のグラフェンに観測されるような両極性の伝導が観測された。これはグラフェンが V_G が負の領域で p 型、正の領域で n 型になっていることを表している。また n 型領域において $I_{DS} - V_G$ 曲線の傾きが、p 型領域に比べ、低くなっているのは GNR が電極金属によりホールドーピングを受けているためだと解釈することができる[115]。また光照射下においては明確に $I_{DS} - V_G$ 曲線が変化していることがわかった。さらにこの光応答は V_G が負である場合、非常に強く表れることが明らかになった。

グラフェンにおける光応答メカニズムとして主に①光電効果[109] ②光起電圧効果[114], ③光熱電効果[109, 111, 114], ④ボロメトリック効果[112-113]が挙げられる。①の光電効果はバイアスを印加したサンプルにおいて、光照射下でキャリアが光励起されることでキャリア密度が上昇し、電流が増加するものである。②の光起電圧効果は光照射によってサンプル内部に起電圧が生じる効果で、主に半導体材料の pn 接合等で観測される。また③の光熱電効果は光照射によってサンプル内部に温度勾配が形成されることによって、ゼーベック効果により熱起電力が発生するものである。④のボロメトリック効果は光照射によってサンプルの温度が上昇し、サンプルの抵抗値が温度依存性をもっている場合、抵抗値の変化が発生するというものである。まず光電効果の場合には、少なくとも光照射によって電流が増加するはずであり、本測定の結果とは一致しない。また光起電圧効果の場合、pn 接合のような急峻なポテンシャルの勾配がある場合に観測される。本デバイスにおいては電極と GNR 界面でそのようなポテンシャル勾配が形成されている可能性があるが、両側電極に対して対称的な構造の場合には観測されない。また光熱電効果はサンプル内に温度勾配が形成された場合観測される。また光電流の向きはポテンシャルの勾配によっても決定される。温度勾配は電極がヒートシンクとして働くため、GNR-電極界面で両側電極に対照的な温度勾配が形成されると予想され、ポテンシャル勾配が非対称な場合観測される可能性がある。また光起電圧効果や光熱電効果は特徴的なゲートバイアス依存性を示すこ

とが知られているため、これらからも光応答の起源を探ることができる。ボロメトリック効果の場合ではコンダクタンスの温度依存性に対応した光応答が現れるはずである。またそれぞれのメカニズムによって、光応答のタイムスケールやゲートバイアス依存が異なることが予想されるため、メカニズム解明に向けてはこれらを調べる必要がある。

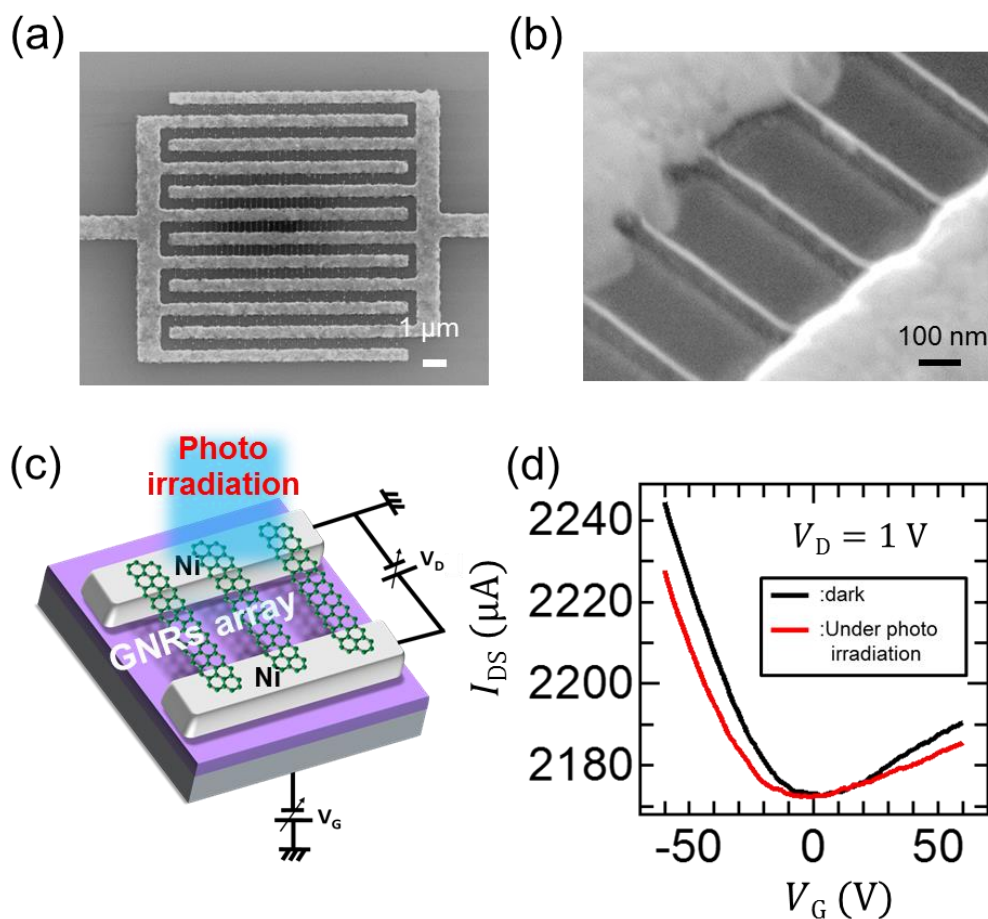


図 5-2: 架橋 GNR アレイ-FET の(a)低倍率, (b)低倍率 SEM 像. (c)架橋 GNR アレイ-FET を用いた光照射実験の模式図. (d)架橋 GNR アレイ-FET の $I_{DS} - V_G$ 曲線. 黒線はダーク下, 赤線は光照射下(ソーラーシミュレータ, 0.2 mW)の曲線を表している.

次に光応答の起源を探るため、光をパルス的に照射し、光応答の非定常的な振る舞いを観測した。本測定では光応答が顕著であった $V_G = -60\text{ V}$ で測定を行った。結果を図 5-3 に示す。パルス光照射下においては、 I_{DS} の顕著な現象が観測された。一方パルス光照射後、 I_{DS} の値は元の値に戻らず、ある値で一定になることが明らかになった。また驚くべきことに、この光照射後の I_{DS} の変化は、数日に渡って維持することが明らかになった。このような光照射後にも継続する光応答は前述した①~④のメカニズムでは説明することができない。またこのような現象は持続光伝導率 (Persistent photo conductivity: PPC) と呼ばれており [107, 116], 光照射によって生成された光励起キャリアが、デバイス内のあるポテンシャルにトラップされることで、引き起こされると考えられている。またこのような PPC の発現は、プラズマ CVD によって合成したすべてのサンプルで同様に観測されず、合成後、長期間大気に放置したサンプルにおいて明確に PPC が発現することが明らかになった (図 5-4)。つまり、大気にデバイスが長時間晒されることによって、トラッピングサイトがデバイス内に生成し、PPC を発現していると推測される。

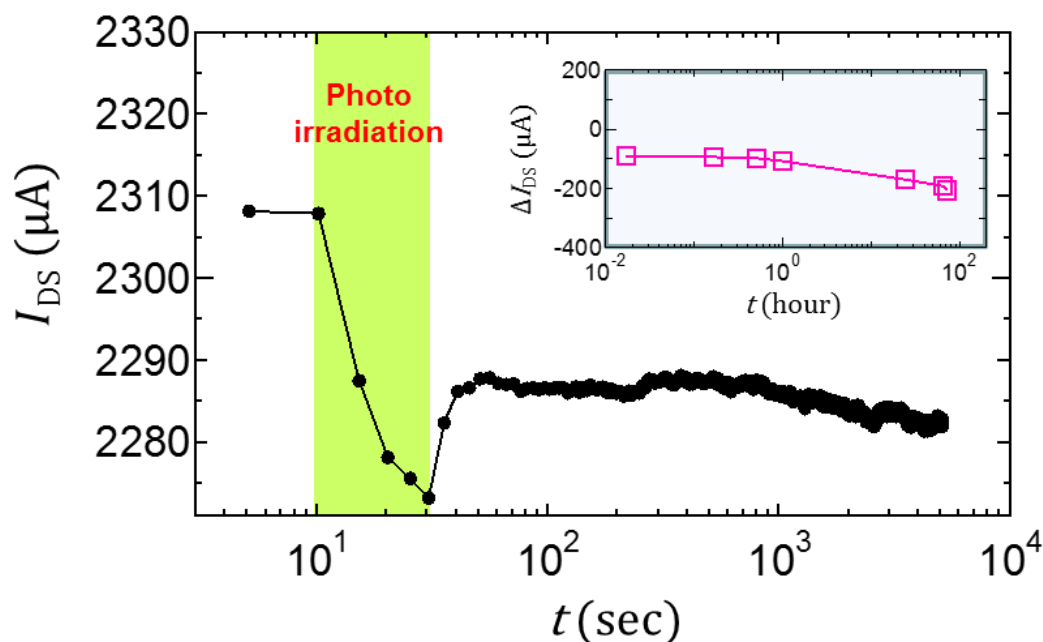


図 5-3: $V_G = -60\text{ V}$ における架橋 GNR アレイ-FET のパルス光に対する I_{DS} の光応答. 挿入図は光照射後、非連続的に測定した I_{DS} の変化.

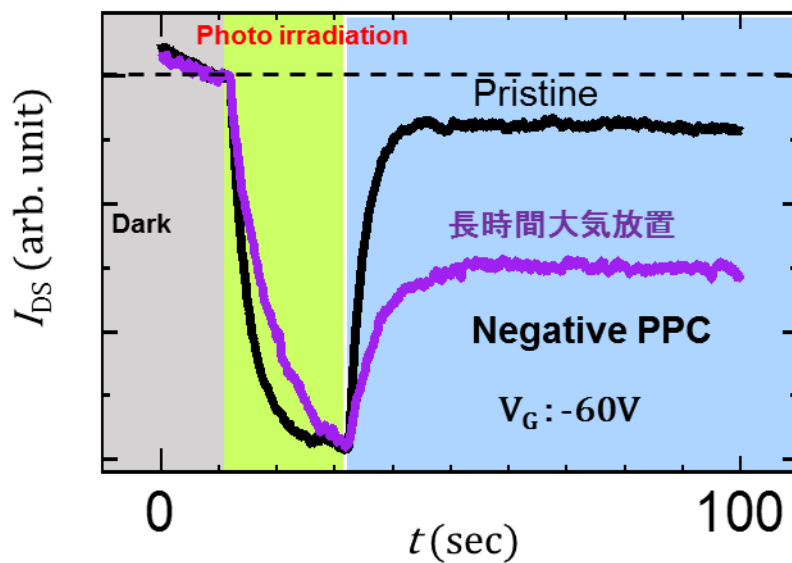


図 5-4: 合成直後と長時間大気放置した架橋 GNR アレイ-FET における光応答の比較.

5.2.2 ゲートバイアス依存性

架橋 GNR アレイ-FET における光応答の振る舞いを詳しく調べるために、パルス光応答の V_G 依存性を測定した。 $V_G = -60\text{ V}$ と $V_G = 0\text{ V}$ において測定した結果をそれぞれ図 5-5(a)(b)に示す。 $V_G = -60\text{ V}$ の場合は前述の通り、パルス光照射下で一時的に、 I_{DS} が減少した後、 I_{DS} が負の値で維持した。一方で $V_G = 0\text{ V}$ の場合では $V_G = -60\text{ V}$ の場合と同様にパルス光照射下で一時的な I_{DS} の減少が確認されたものの、光照射後は I_{DS} が元の値より高い値で維持される結果となった。このことから、パルス光照射下における一時的な光応答と光照射後の長寿命な光応答の起源は異なるのではないかと考えた。そこで、これらの要素を分離してそれぞれの V_G 依存性を導出した。ここで光照射前の I_{DS} を I_{dark} 、光照射下における I_{DS} を I_{on} 、光照射後の I_{DS} を I_{off} とし、これらをもちいてパルス光照射下における一時的な光電流 I_{temp} と光照射後における長寿命な光電流 I_{per} を次のように定義した (図 5-5(c))。

$$I_{\text{temp}} = I_{\text{on}} - I_{\text{off}} \quad (\text{式 5-1})$$

$$I_{\text{per}} = I_{\text{off}} - I_{\text{dark}} \quad (\text{式 5-2})$$

このように、 I_{temp} 、 I_{per} に対してそれぞれ V_G 依存性を測定した結果を図 5-5(d)に示す。まず I_{temp} の場合は V_G によってほとんど値が変化していないことがわかる。一方で I_{per} の場合は、 V_G に明確に依存しており、 I_{temp} の V_G に対する振る舞いと全く異なることが明らかになった。 I_{temp} は負の値であり、ゲートバイアス依存をもたないことから、前述の①~③の光応答メカニズムとは一致しないことがわかる。このような傾向から、 I_{temp} は④のボロメトリック効果に由来していると考えられる。また 300 K と 305 K における $I_{DS} - V_G$ 曲線を比較すると、温度上昇に伴いコンダクタンスが減少していることがわかる (図 5-6)。このことから本デバイスが負のボロメトリック効果をもつ可能性が示される。またグラフェンが架橋構造を有することで、下地基板と接触していないため、熱の拡散が抑えられ、ボロメトリックが強く表れると考えられる。一方で I_{per} はトラップされた光励起キャリアが、GNR に対してドーピングを行った結果であることが予想される。そこで、光照射下におけるキャリアドーピングの効果を詳しく調べた。

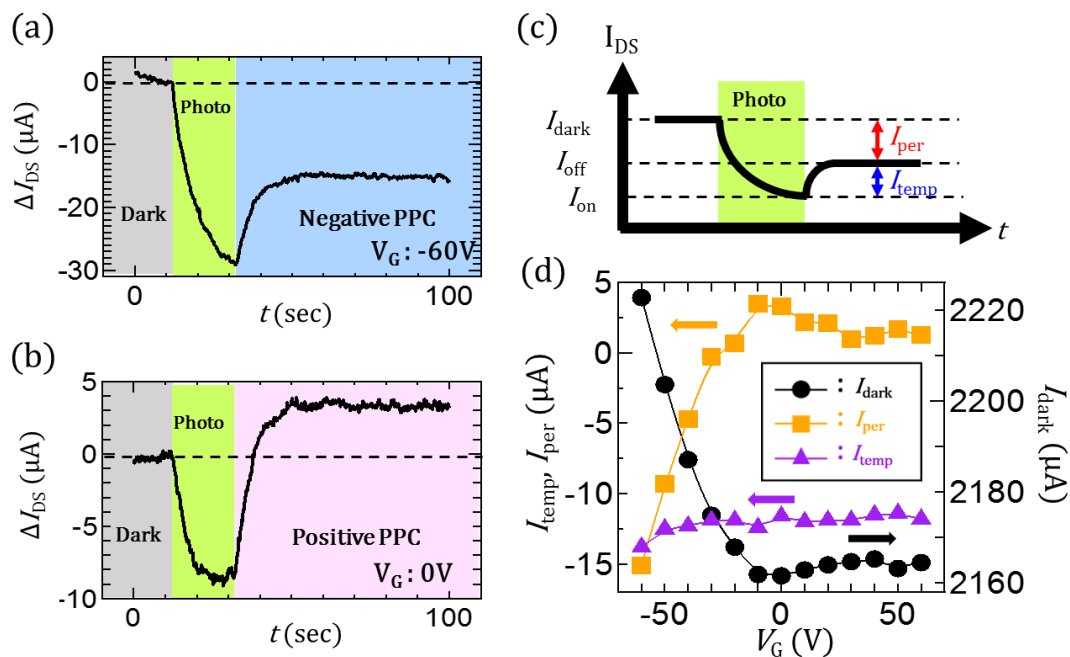


図 5-5: (a) $V_G = -60 V$, (b) $V_G = 0 V$ におけるパルス光に対する光応答. (c) $I_{DS} - t$ 曲線における I_{dark} , I_{on} , I_{off} , I_{per} , I_{temp} の定義. (d) I_{per} , I_{temp} , I_{dark} の V_G 依存性.

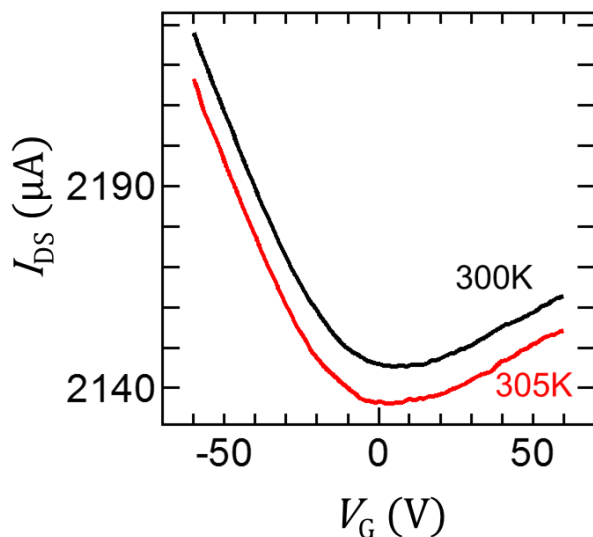


図 5-6: 300 K, 305 K における $I_{DS} - V_G$ 曲線.

光照射による GNR へのキャリアドーピング効果を評価するために、ダーク下と光照射下における $I_{DS} - V_G$ 曲線を比較した (図 5-7(a)). なお I_{temp} の影響を排除するため、 $I_{DS} - V_G$ 曲線の概形のみ注目している. ダークと光照射下における $I_{DS} - V_G$ 曲線を比較したところ、光照射下において $I_{DS} - V_G$ 曲線が負バイアス方向にシフトしていることが明らかになった、このことは光照射下において GNR が電子ドーピングを受けていることを表している. また光照射下における電荷中性点電圧 V_{CNP} のシフトは入射光強度 P_{in} の増加に従って増加していることが明らかになった (図 5-7(b)). また n 型、p 型領域における相互コンダクタンス $g_m = |\Delta I_{DS} / \Delta V_G|$ を評価した結果、p 型領域における相互コンダクタンス g_m^h はほとんど変わらない、もしくは若干の増加傾向を示したのに対し、n 型領域における相互コンダクタンス g_m^e は明確に減少していくことが分かった. この結果からも光照射下における GNR が電子ドーピングを受けていることがわかる. また図 5-5(d) に示した I_{per} の V_G 依存性はこのような $I_{DS} - V_G$ 曲線の負バイアス方向へのシフトで説明することができる. $I_{DS} - V_G$ 曲線が図 5-7(a) のようにシフトした際には、負バイアス領域において I_{DS} が減少、電荷中性点付近では I_{DS} が増加すると考えられる. この傾向は I_{per} の V_G 依存性とよく一致している. これらのことから、PPC による光応答は光照射下における GNR への電子ドーピングによって引き起こされると考えられる.

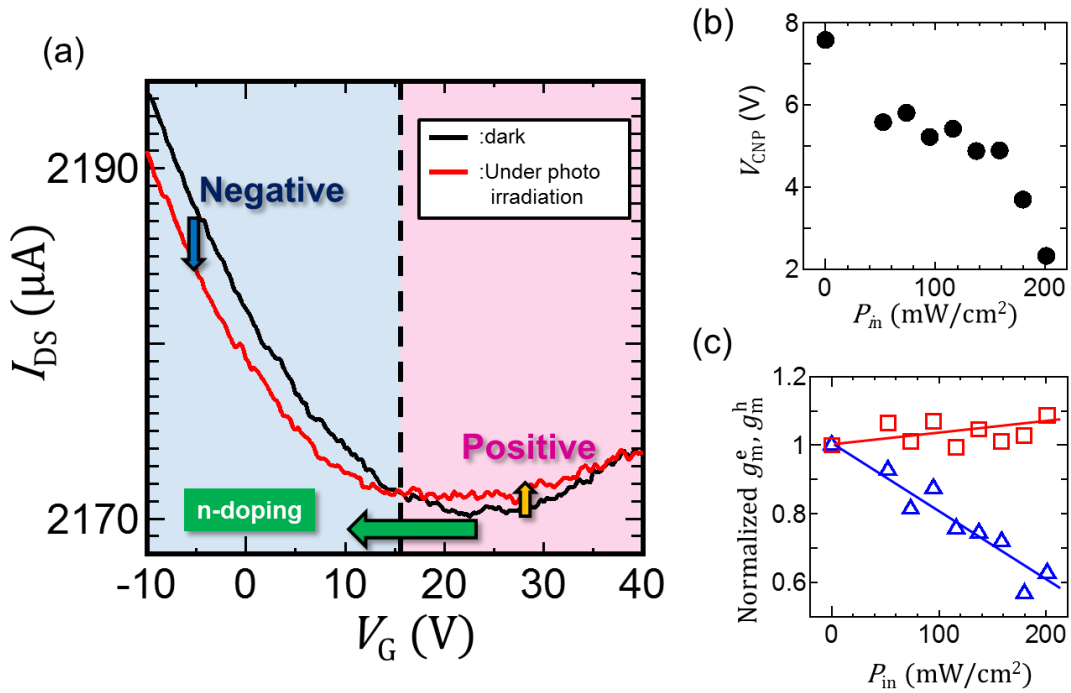


図 5-7: (a)ダークと光照射下における $I_{DS} - V_G$ 曲線の比較. I_{temp} の影響を考慮して二つの曲線を重ねている. (b) $I_{DS} - V_G$ 曲線における電荷中性点電圧 V_{CNP} の光強度 P_{in} 依存性. V_{CNP} は p 型、n 型領域における接線の交点から導出している. (c) n 型、p 型領域における相互コンダクタンス g_m^e 、 g_m^h の P_{in} 依存性. ダーク下の g_m^e 、 g_m^h で規格化している.

5.2.3 照射光波長依存性

次に光励起キャリアのトラッピングがデバイス内部のどのようなサイトで起きているかを調べるため、光応答の波長依存を測定した。光励起キャリアのトラッピングは光吸収サイトにおけるキャリアの励起後、緩和する過程であるトラッピングサイトにトラップされる過程が考えられる。また光吸収はバンドギャップをもつ半導体材料において起きやすく、さらにバンドギャップ由来の光吸収は入射光エネルギー $E_{\text{photon}} = h\nu$ がバンドギャップエネルギー E_g よりも大きい、 $E_{\text{photon}} \geq E_g$ の場合起きる。ここで h はプランク定数、 ν は入射光の周波数である。そのため、光応答の入射光波長依存性を測定することで、光吸収サイトの同定が可能である。

入射光波長依存は Xe ランプを分光することで測定した。入射光波長を変化させ光応答を観測した結果を図 5-8(a)に示す。この結果、入射光波長が短い入射光において明確な光応答を観測した。また本測定では一時的な光応答はほとんど観測されていない。またここから R_{es} を導出した (図 5-8(b))。 R_{es} は次の式で表すことができる。

$$R_{\text{es}} = \frac{I_{\text{pc}}}{P_{\text{in}}S} \quad (\text{式 5-3})$$

ここで I_{pc} は光電流。 S はチャネル面積である。本デバイスにおいては GNR アレイ領域の面積をチャネル面積としている。この結果から、入射光波長が 420 nm (~ 3 eV) よりも小さい領域で強く光応答していることがわかる。このことから吸収サイトのバンドギャップエネルギーは $E_g \sim 3$ eVであることがわかる。ここでデバイス内部に存在するバンドギャップをもつ半導体材料を考えてみる (表 5-1)。まず下地基板の Si/SiO₂ 基板はそれぞれバンドギャップを有しておりそれぞれ、 $E_g = 1.12$ eV, $E_g = 8.8$ eVであることから、入射光波長依存と一致しない。またチャネル部の GNR はバンドギャップをもつ可能性があるが、幅 20 nm の GNR は 100 meV 程度の E_g しか持たない。また GNR 自体の酸化によっても0~2 eVのバンドギャップをもつ可能性があるが、これも一致しない。次に Ni 電極部分を考えてみる。Ni は金属であるため、もちろんバンドギャップはもたない。一方で Ni 電極の表面が大気中で変質していた場合には、バンドギャップをもつ Ni の化合物が生成されている可能性がある。Ni 化合物の候補としては NiO, Ni₂O₃, Ni(OH)₂ 等が挙げられ、これらは3~4 eV程度の E_g を有している。これらのことから、PPC に関与する光吸収が変質した Ni 表面に存在する Ni 化合物において起きていることが示唆される。

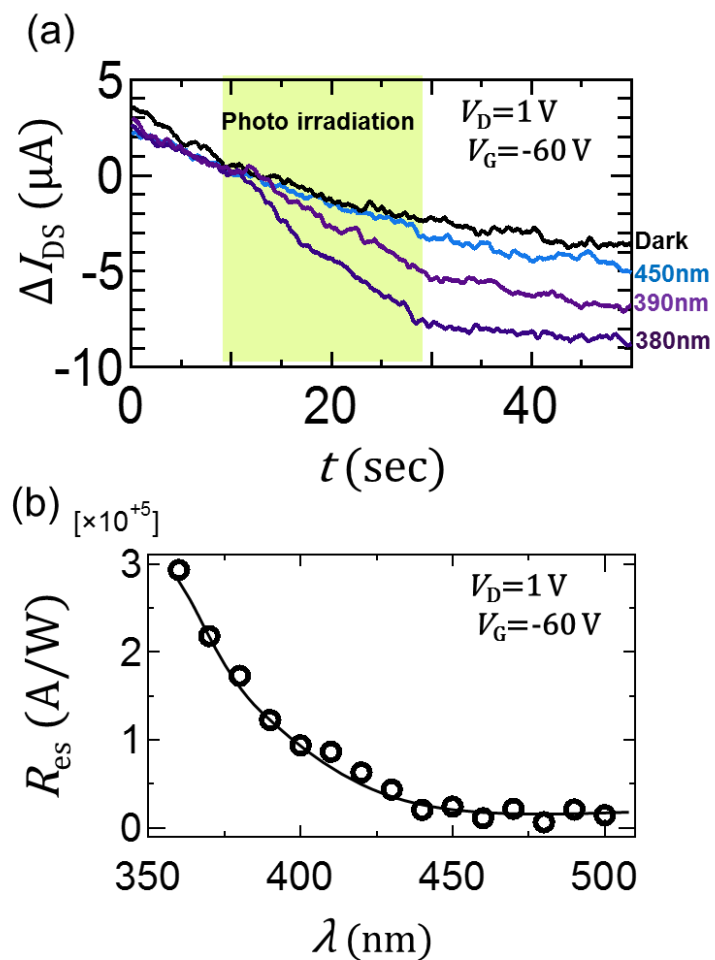


図 5-8: (a)パルス光応答の波長依存性, (b) R_{es} の入射光波長 λ 依存性.

表 5-1: 架橋 GNR アレイ-FET 内に存在する光吸収サイトの候補.

Material	Band gap (eV)
Si	1.12
SiO ₂	8.8
NiO	3.15~3.8
Ni ₂ O ₃ (NP)	3.38
β -Ni(OH) ₂	4
Graphene Oxide	0~2
GNR(w = 20nm)	~0.1

5.2.4 光強度依存性

光応答の特徴を詳細に調べるため、 I_{per} , I_{temp} の光強度 (P_{in}) 依存, 光照射時間 (t_{photo}) 依存をそれぞれ測定した. 測定は $V_G = -60 \text{ V}$ でソーラーシミュレータの入射光強度と光照射時間を変化させ測定を行っている. $t_{\text{photo}} = 20 \text{ sec}$ の条件下で測定した I_{per} , I_{temp} の P_{in} 依存を図 5-9(a) に示す. I_{temp} に関しては P_{in} に対してほぼ比例し変化しているのに対し, I_{per} は P_{in} に対する変化率は低い傾向にあった. これは $t_{\text{photo}} = 20 \text{ sec}$ の条件下において, 測定した I_{per} はすでに飽和に近い状態であるためだと考えられる. またここで $I_{\text{per}} + I_{\text{temp}}$ に対する I_{per} を PPC 効率 η_{PPC} とし, 次のように定義した.

$$\eta_{\text{PPC}} = 100 \times \frac{I_{\text{per}}}{I_{\text{per}} + I_{\text{temp}}} \quad (\text{式 5-4})$$

η_{PPC} を評価した結果を図 5-9(b) に示す. P_{in} が比較的低い $P_{\text{in}} = 50 \text{ mW/cm}^2$ という条件下においては $\eta_{\text{PPC}} = 87 \%$ でありほとんど I_{temp} は現れないということがわかる. 次に I_{per} , I_{temp} の t_{photo} 依存を測定した結果を図 5-9(c) に示す. I_{temp} は $t_{\text{photo}} = 10 \text{ sec}$ で飽和した後, 徐々に増加する様子が観測された. 一方で I_{per} の場合は $t_{\text{photo}} = 20 \text{ sec}$ で飽和した後, ほぼ一定の値で維持していた. t_{photo} 依存性に関して η_{PPC} を評価した結果 (図 5-9), $t_{\text{photo}} = 1 \text{ sec}$ では $\eta_{\text{PPC}} = 84 \%$ であり, t_{photo} が短い場合も I_{temp} が現れにくいということが明らかになった.

今回の測定において P_{in} , t_{photo} の増加は光照射によるサンプルへの総流入エネルギー E_{total} の増加を表している. そこで I_{per} , I_{temp} の E_{total} に対してプロットした (図 5-10(a)(b)). ここで $E_{\text{total}} = P_{\text{in}} \times t_{\text{photo}}$ である. I_{per} の場合, P_{in} 依存性と t_{photo} 依存性から計算した E_{total} 依存性が同様の傾向を示しており, 良く一致していることがわかる. つまりこれは E_{total} に対して I_{per} が変化していることを示しており, 流入エネルギーに比例し光励起キャリアが生成, トラップされ, その後トラッピングが飽和するというプロセスをよく説明することができる. 一方で I_{temp} の場合には P_{in} 依存性と t_{photo} 依存性から測定した E_{total} 依存性が一致していないことがわかる. これはすなわち I_{temp} が E_{total} だけでは決定されないということを表している. この結果は光照射による加熱と熱流出による冷却の過程を考慮したボロメトリック効果を表したものであると考えられる. E_{total} が同じ大きさだとしても, 単位時間に流入するエネルギーが大きく, t_{photo} が短い場合, 単位時間当たりの熱流出には制限があるため, GNR の温度が上昇しやすくボロメトリック効果が強く表れると考えられる.

これらのことから I_{per} , I_{temp} の E_{total} は明確に異なり, このような振る舞いは I_{per} に関しては光励起キャリアのトラッピング, I_{temp} に関しては温度上昇と熱流出を考慮したボロメトリック効果によるものだと考えると非常に良く説明することが可能である.

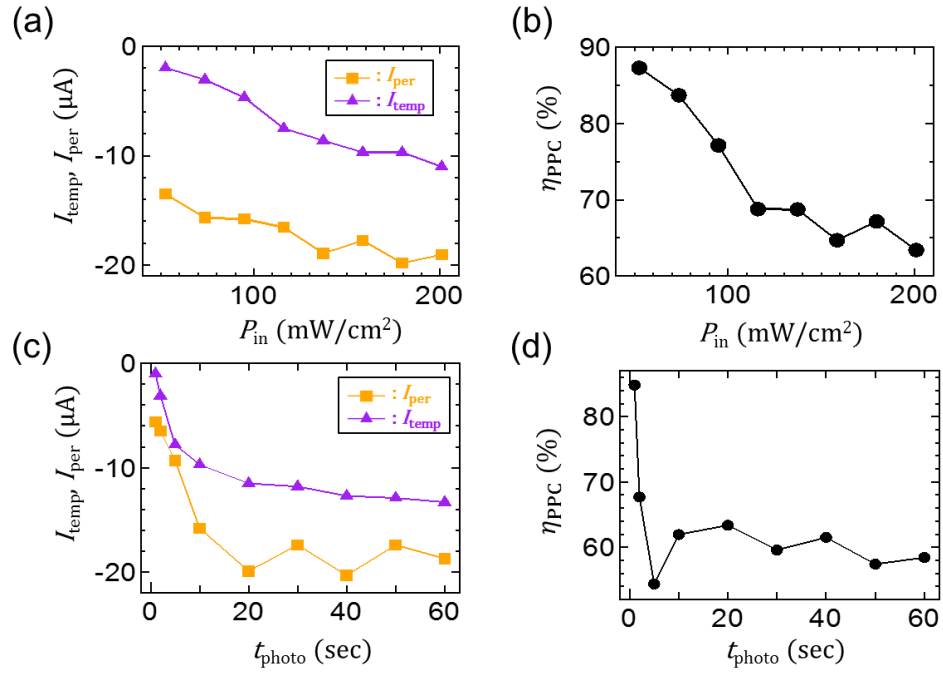


図 5-9: (a) I_{per} , I_{temp} , (b) η_{PPC} の P_{in} 依存性. (c) I_{per} , I_{temp} , (d) η_{PPC} の t_{photo} 依存性.

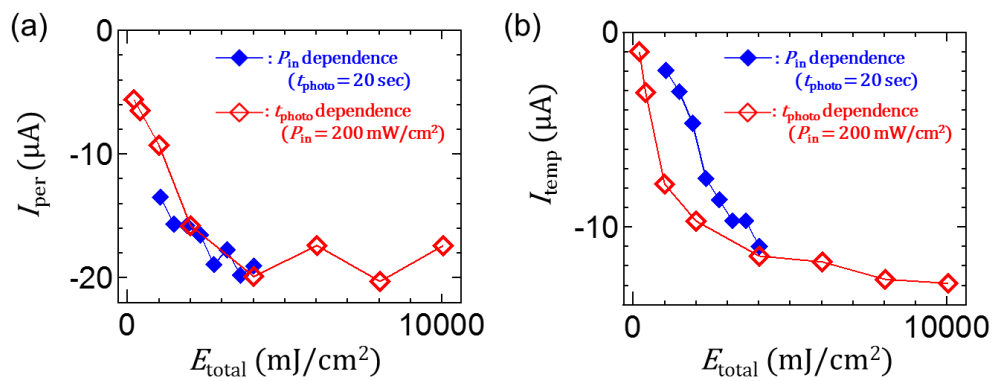


図 5-10: (a) I_{per} , (b) I_{temp} の E_{total} 依存性.

5.3 Ni 表面機能化による PPC 発現

これまで架橋 GNR アレイ-FET が長期間に渡って大気放置されたことにより, Ni 電極表面が変質し, PPC が発現するが明らかになってきた. しかしながら, PPC を用いて光電子デバイス応用を行う際には, PPC を意図的に発現させる必要がある. そこで本節では架橋 GNR アレイ-FET に対し O_2 プラズマ照射を行うことで, PPC の発現を試みた.

5.3.1 O_2 プラズマによる PPC の発現

大気放置による PPC の発現は Ni 電極表面が大気中の分子と長期間に渡って化学反応することで発現したと考えられる. 一方で, PPC の応用に向けては短時間で再現性良く PPC を発現させることが必要である. そこで, 合成直後のサンプルに対し O_2 プラズマ照射を行うことで, Ni 電極表面を短時間で化学反応を引き起こし, 大気放置と同様に PPC が発現するかどうかを調べた. O_2 プラズマ照射はマイルドプラズマプロセスにより行っている. O_2 流量 150 sccm でチャンバー内ガス圧力は 100 Pa である. また P_{RF} は 26 W である. O_2 プラズマの照射時間を変化させ光応答を観測した結果を図 5-11(a)-(c)に示す. 総 O_2 プラズマ照射時間 t_{total} が 0 sec の合成直後の場合, PPC は僅かに観測されているが, 非常に小さいことがわかる (図 5-11(a)). またこの際の PPC 効率は $\eta_{PPC} = 13\%$ である. 一方, $t_{total} = 60$ sec (図 5-11(b)), $t_{total} = 570$ sec (図 5-11(c)) のように t_{total} を増加していった際には, 明確に PPC が発現していることがわかる. またそれぞれの PPC 効率は 40 %, 79 %であった. t_{total} に対する I_{per} , I_{temp} を図 5-11(d)に示す. I_{per} , I_{temp} それぞれの t_{total} に対する変化は $t_{total} = 100$ sec 付近で飽和していることがわかる. また I_{dark} においても同様な t_{total} で飽和する傾向にあることがわかる (図 5-11(e)). これは Ni 電極表面における組成変化の飽和に対応していると考えられる. また I_{dark} の減少は GNR へのキャリア注入効率の減少と GNR 面内への欠陥導入の二つの要因が考えられるが, 欠陥導入の場合に I_{dark} が飽和することは考えにくい. そのため I_{dark} の減少は Ni 表面機能化によるキャリア注入効率の減少が主要因であると考えられる. このことから I_{per} , I_{temp} , I_{dark} の変化が飽和する領域において Ni 電極表面における組成変化が飽和していると解釈することができる.

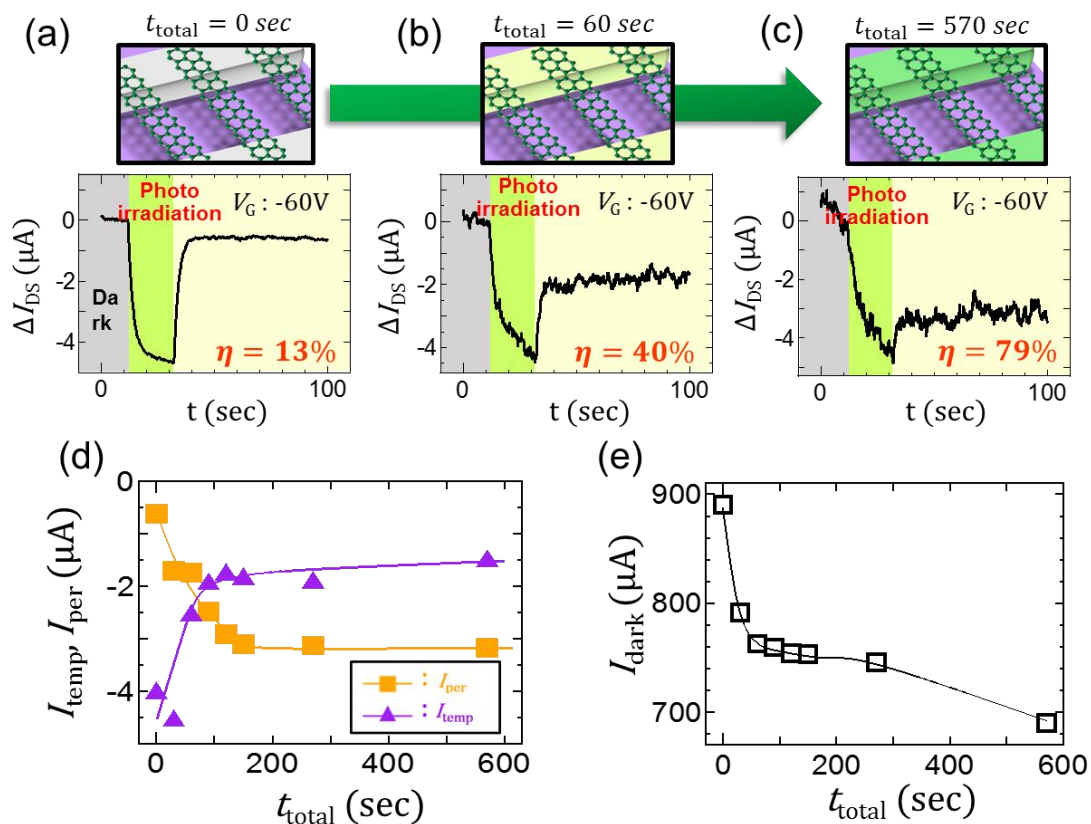


図 5-11: (a) $t_{\text{total}} = 0 \text{ sec}$, (b) $t_{\text{total}} = 60 \text{ sec}$, (c) $t_{\text{total}} = 570 \text{ sec}$ におけるパルス光応答.

(d) I_{per} , I_{temp} の t_{total} 依存性. (e) I_{dark} の t_{total} 依存性.

5.3.2 XPS による Ni 薄膜表面の元素分析

前項では架橋 GNR アレイ-FET に対し、 O_2 プラズマを照射することで、PPC が発現することが明らかになった。そこで O_2 プラズマによって機能化された Ni 電極表面にどのような化合物が存在するのか XPS を用いて測定した。主な Ni 化合物の結合エネルギーを表 5-2 にまとめた。また O_2 プラズマ照射を Ni 薄膜成膜直後 (図 5-12(a)(b)) とプラズマ CVD 後 (図 5-12(c)(d)) の薄膜に対して行い、それぞれ比較を行った。まずプラズマ CVD を行った Ni 薄膜の場合、プラズマ CVD を行わなかったものに比べて、O 原子由来のピークが著しく減少していることが明らかになった (図 5-12(d))。また Ni 薄膜成膜直後のサンプルは 856.12 eV 付近に Ni_2O_3 由来と考えられるピークが観測されたが (図 5-12(a))、プラズマ CVD を行ったものに関しては全く観測されず、純 Ni に対応する 852.73 eV 付近の強いピークが観測された。(図 5-12(c))。このような Ni の状態に対して、 O_2 プラズマ照射を 5 min 行ったところ、成膜直後とプラズマ CVD 後の Ni 薄膜において $Ni(OH)_2$ に対応する 855.7 eV 付近のピークが同様に現れた。これらの結果から、 O_2 プラズマ照射を行った Ni 薄膜上には $Ni(OH)_2$ が生成していることが明らかになった。このことから、PPC の発現に Ni 電極表面に形成された $Ni(OH)_2$ における光吸収が寄与していることが示唆された。

表 5-2: Ni 化合物の $2p^{3/2}$ における結合エネルギー。

Material	Binding energy(eV)
Ni	852.7 ± 0.2
NiO	854.0 ± 0.5
$Ni(OH)_2$	855.7 ± 0.4
Ni_2O_3	856.6 ± 0.8

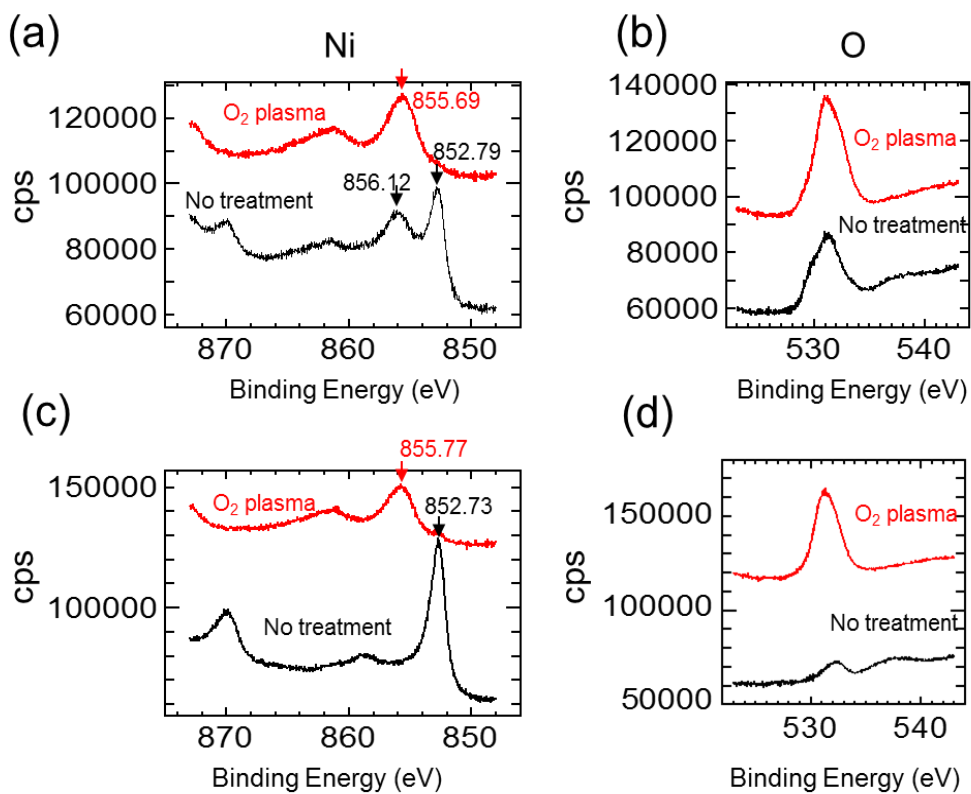


図 5-12: (a)(b)成膜直後の Ni 薄膜と(c)(d)プラズマ CVD を行った Ni 薄膜の XPS スペクトル。黒線が無処理，赤線が O₂ プラズマ照射後のサンプル。

5.3.3 吸収分光分析による Ni 薄膜の光吸収測定

ここまで架橋 GNR アレイへの O_2 プラズマ照射によって、Ni 電極表面に $Ni(OH)_2$ が形成し、その光吸収が PPC に寄与していることが示唆された。そこで、実際に O_2 プラズマを照射した Ni 薄膜が短波長領域で光吸収をするかどうかを UV-Vis を用いて測定した。サンプルとしては、クォーツ基板上に膜厚 5 nm で成膜した Ni 薄膜を用いている、またこのサンプルに対し、 O_2 プラズマ照射を 10 min 照射することで、照射前後の光吸収スペクトルを比較した。5-13(a)(b)に O_2 プラズマ照射前後の光吸収スペクトルを示す。 O_2 プラズマ照射を行った場合、照射前には観測されなかった短波長領域での新たな吸収が確認された。また照射前後のスペクトルの比からも明確に短波長領域で光吸収が起きていることがわかる。これらのことから O_2 プラズマ照射を行った Ni 薄膜表面で PPC の波長依存性の結果とよく一致する光吸収が確認されたため、Ni 薄膜表面に形成された $Ni(OH)_2$ における光吸収が PPC に寄与していると結論づけることができる。

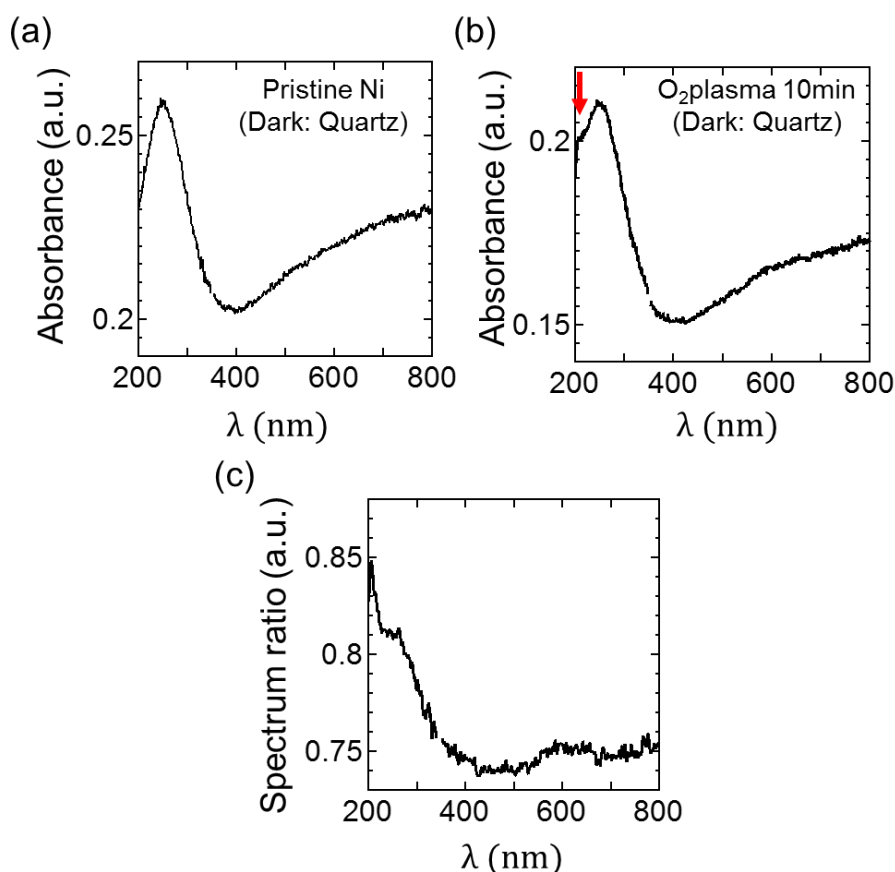


図 5-13: (a) O_2 プラズマ照射前と(b)照射後における Ni 薄膜の光吸収スペクトル。石英の吸収スペクトルをダークとしている。(b)吸収スペクトル(a)に対する(b)の比。

5.3.4 AFM による Ni 薄膜表面の表面形状観察

トラッピングサイト同定へ向けこれまでの Ni 表面に対する組成分析に加え、AFM による Ni 表面形状の観察を行った。O₂ プラズマ照射前後の Ni 表面の表面形状像を図 5-14(a)-(c)に示す。なお O₂ プラズマ照射は 5 min 行っている。この結果、O₂ プラズマ照射前の Ni 薄膜は、非常に平坦な表面を有していることが明らかになった。一方で、O₂ プラズマ照射後の Ni 薄膜はハニカム構造のようなナノ構造が表面に形成されていることが明らかになった。またこのナノ構造の高さは約 1 nm の高さを有していることが明らかになった。1 nm という高さは原子層物質の 1~2 層分に相当する高さである。また Ni(OH)₂ もグラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイドのような二次元構造をもつ原子層物質であることが明らかになってきており、Na(OH)₂ シートの単離や電子物性、他材料とのヘテロ接合が研究されている[117-120]。本研究の場合にはこのような原子層 Na(OH)₂ シートが複雑なナノ構造で Ni 薄膜表面に成長したものだと考えられる。

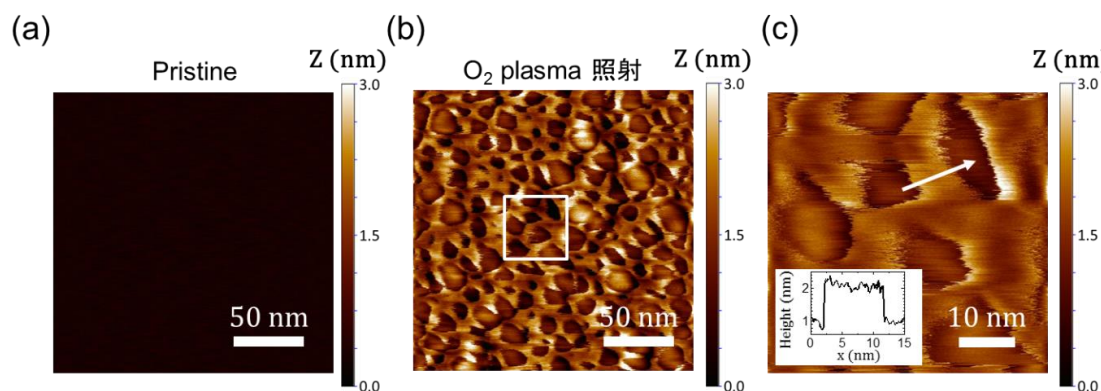


図 5-14: (a) O₂ プラズマ照射前と(b)(c)照射後における Ni 薄膜の表面形状像。 (c)の挿入図は 図中矢印方向の高さプロファイルを表している。

5.3.5 架橋グラフェンとの比較

ここまで Ni 表面に形成された $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が光吸収し、その後キャリアトラッピングが生じることによって GNR に対し電子ドーピングし、光応答が現れるということが示唆された。この過程が正しいとすれば、本手法で合成した GNR だけではなく、通常のグラフェンシートをチャンネル材料に用いた場合でも同様な PPC が観測されるはずである。そこで機械的剥離法によって三層グラフェンを作製し、Ni 電極にポリマーシートを用いたスタンプ法によって転写することにより、架橋グラフェンデバイスを作製した (図 5-15(a))。さらにこのデバイスに対し、 O_2 プラズマ照射を行うことによって、PPC が発現するかどうかを調べた。 O_2 プラズマ照射後にパルス光を用いて光照射実験を行った結果を図 5-15(b)に示す。 O_2 プラズマ照射を行わない場合、架橋 GNR の場合と同様に一時的な負の応答が観測された。一方で O_2 プラズマ照射を行っていくにつれて、PPC が発現していく様子が確認された。この結果から、CVD 合成ではない通常の剥離グラフェンを用いたデバイスにおいても PPC が確認されたことから、少なくとも機能化された Ni 電極とグラフェンの組み合わせが PPC に寄与していることが示唆された。

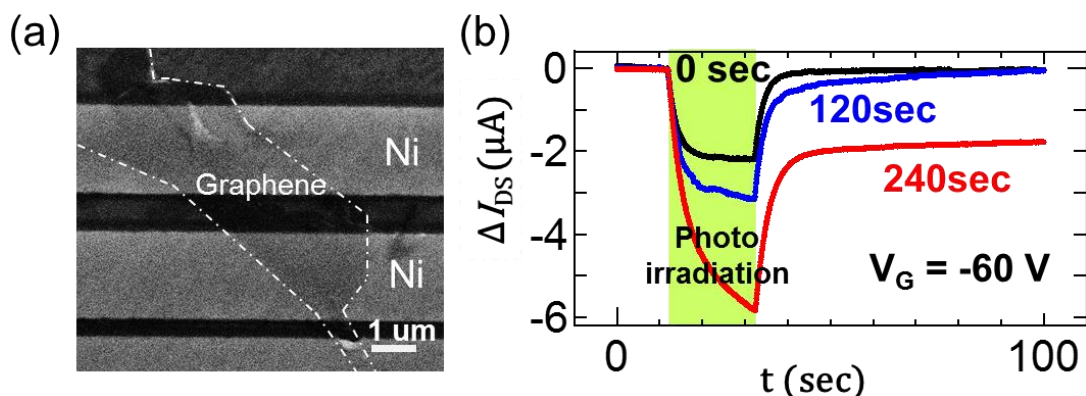


図 5-15: (a)三層グラフェンを用いた架橋グラフェン FET の SEM 像. (b)架橋グラフェン FET の $V_G = -60 \text{ V}$ におけるパルス光応答.

5.4 PPC のメカニズム

ここまで PPC の発現メカニズムについて実験的に調べた。これらを元に PPC のメカニズムについて述べる。実験的に明らかになっている事として、①GNR が光照射下で電子ドーピングを受け PPC を発現していること、②GNR の表面に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のナノ構造が形成されていることが挙げられる。これらのことから光励起キャリアが $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のナノ構造にトラップされ、接触している架橋 GNR に対して電子ドーピングし PPC が発現するメカニズムが考えられる。想定される GNR-Ni 電極接合部断面の模式図を図 5-16(a)に示す。まず構造としては Ni 電極表面には $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のナノ構造が形成され、その上部に GNR が接触していると考えられる。この場合のバンド図を考える。また $V_G < V_{\text{CNP}}$ 下で GNR が p 型になっている場合を想定している。次にこのような接合部に光照射された場合を考える (図 5-16(b))。まず $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ構造が 4 eV 程度のバンドギャップを有するため、短波長の光を吸収し、光励起によって電子-ホール対が生成すると考えられる。その際に、何らかの理由で $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ構造にホールのみがトラップされることで $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ構造は正に帯電した状態になり、接触している GNR に対して光照射後においても電子ドーピングが行われると考えられる (図 5-16(c))。このように、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ構造における光吸収によるホールトラッピングと、GNR への電子ドーピングの過程を考慮することにより架橋 GNR アレイにおける PPC を説明することが可能である。このようなホールトラッピングは $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の化学的な性質に由来する可能性がある。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は近年燃料電池の電極材料として優れた特性を有し、放電によって $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ の化学反応が起きることが知られている。このように電子の流出による組成変化が起きる可能性があり、同様の現象が GNR- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 界面においても起きうると考えられる。つまり、GNR- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 界面 (図 5-16(d)) に対して光を照射した際に、光励起された電子が GNR 側、もしくは Ni 電極側に流出することによって NiOOH と正の電荷をもつ H^+ が生成されうると考えられる (図 5-16(e))。この H^+ は通常ならば不安定で、トラップされず脱離すると考えられるが、ゲート電圧によって H^+ をトラップするような電界が形成されている場合、トラップされうると考えられる。このようにしてトラップされた H^+ が GNR に対して電子ドーピングしている可能性がある (図 5-16(f))。

次に電極部の電子ドーピングが GNR チャンネルへ与える影響を考える (図 5-16(c))。電極部において GNR が電子ドーピングされた場合、チャンネル領域へも広がりをもって電子ドーピングされることがわかる。つま Ni 電極との接合部における電子ドーピングによって、GNR チャンネルの電気伝導が変化し、その変化がホールのトラッピングによって長時間に渡って持続すること

で PPC が観測されたと結論付けることができる。

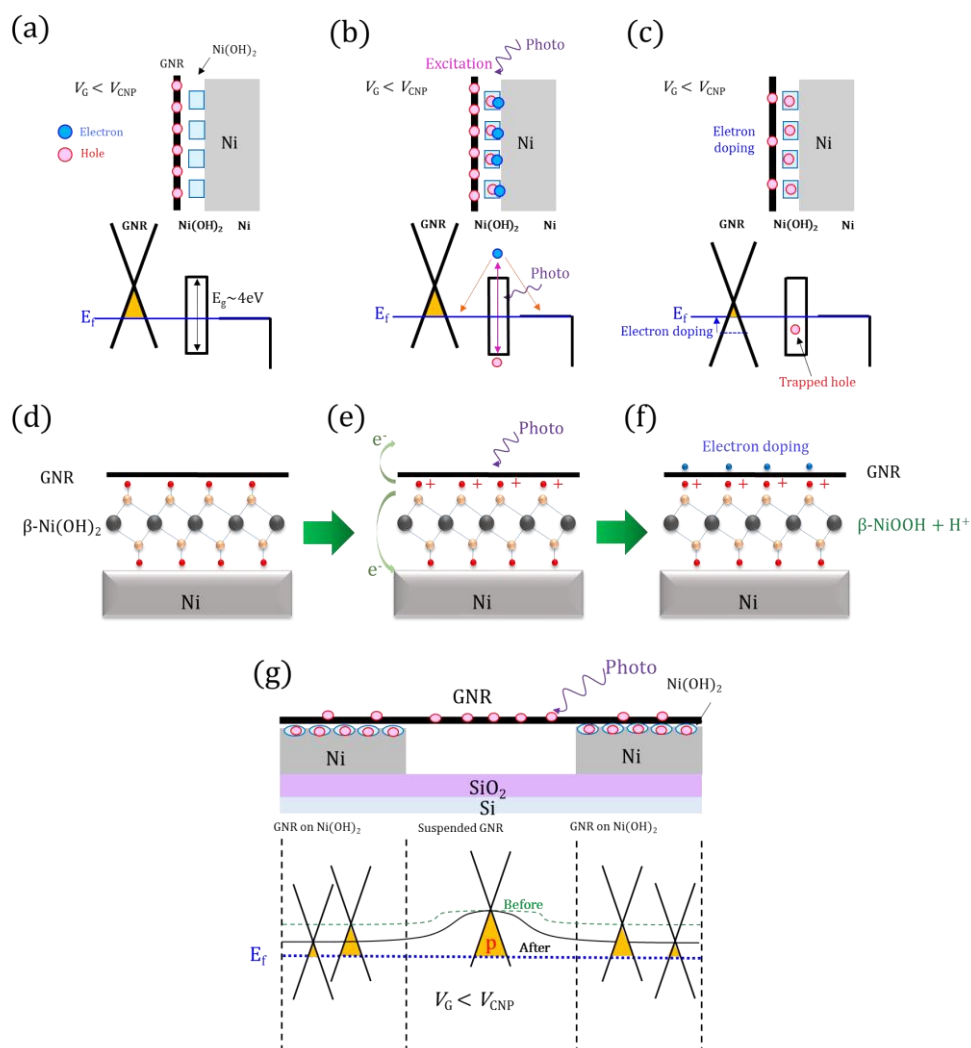


図 5-16: PPC のメカニズム. (a)-(c)GNR-Ni 電極接合断面の模式図とバンド図. (a)ダーク下, (b)光照射下, (c)光照射後. 青点が電子, 赤点がホールを表している. (d)-(f)GNR-Ni(OH)₂ 界面の模式図. (d)ダーク下, (e)光照射下, (f)光照射後. (g)ホールトラッピングによる GNR チャンネル部へのドーピングの模式図.

5.5 架橋 GNR の不揮発メモリ応用

前節では架橋 GNR における PPC の発現とそのメカニズムについて述べた。PPC は光照射による電流の変化を長時間に渡って維持するため、光照射の情報を記録する光メモリデバイスとして応用可能である。そこで、架橋 GNR-FET を用いた光メモリデバイスの動作実証を行った。

5.5.1 繰り返しメモリ動作の実証

光メモリとしての動作は、光照射によるメモリ書き込みとメモリ消去が必要である。光照射によるメモリ書き込みは PPC を原理として動作させることが可能であることが分かっている。そこで、光照射によって書き込んだメモリを外部動作によって消去する手法を検証した。前節では光照射によって生成されたホールが $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ構造にトラップされることによって PPC が発現するメカニズムを提唱した。このメカニズムに則るとトラップされたホールを脱トラップさせることで、メモリ消去が可能である。ホールを脱トラップさせる方法としては $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ構造へ電子を外部から流入し、ホールと再結合させることで可能であると考えた図 5-17(d)。そこでゲートバイスをパルス的に変化させることで、GNR- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 界面に電子を誘起させトラップされたホールとの再結合を促せるかどうかを検証した。架橋 GNR アレイへの光照射後、パルスゲートバイス V_{eras} を変化させ印加した結果を図 5-17(a) に示す。またこの実験で得られた電流変化から、メモリ消去率 R_e を書き込み電流 I_{write} と消去電流 I_{eras} を用いて次のように定義した。

$$R_e = 100 \times \frac{I_{\text{eras}}}{I_{\text{write}}} \quad (\text{式 5-5})$$

またここで I_{write} 、 I_{eras} は図 5-17(a) に示すように次のように定義した。

$$I_{\text{write}} = I_{\text{per}} = I_{\text{off}} - I_{\text{on}} \quad (\text{式 5-6})$$

$$I_{\text{eras}} = I_{\text{off}} - I'_{\text{dark}} \quad (\text{式 5-7})$$

V_{eras} を変化させメモリ消去効果を検証した結果、動作中ゲートバイス V_G が -60 V の場合、逆バイスにより大きな電圧で V_{eras} を印加することによって、 $R_e \sim 90\%$ に達し、パルスゲートバイス印加により、メモリ消去が可能であることが明らかになった (図 5-17(c))。さらにこのような光照射によるメモリ書き込みとメモリ消去を繰り返し行うことで、メモリの繰り返し動作が可能であることを実証した (図 5-17(e))。

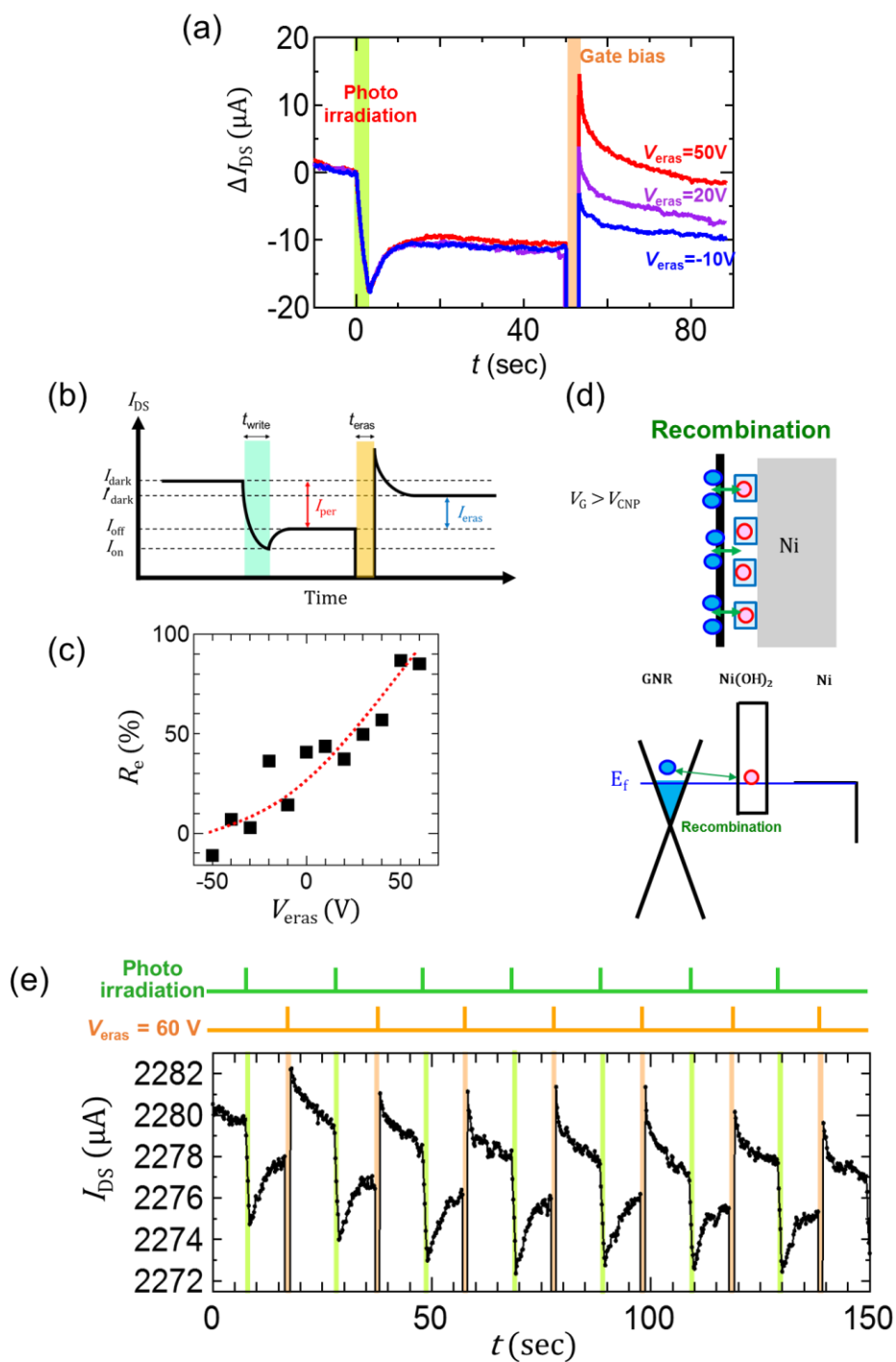


図 5-17: (a)光照射後のパルスゲートバイアス V_{eras} によるメモリ消去. (b) I_{write} 及び I_{per} の定義. (c)メモリ消去率 R_e の V_{eras} 依存性. (d)メモリ消去メカニズムの概略図. (e)光メモリの繰り返し動作.

5.5.2 GNR アレイメモリセルの配列

前項では大気中で PPC を発現した一つのサンプルに対して光メモリ動作の実証を行った。一方で架橋 GNR アレイの光メモリ応用に向けては、複数のメモリセルを同様に動作させる必要がある。また本手法ではデバイスの配列と集積化という点では非常に優れた手法であり、Ni ナノ構造のパターニングによって実現可能であると考えられる。本項では架橋 GNR アレイを光メモリセルとして配列し、O₂ プラズマ照射を行うことで PPC を発現させ、光メモリセルアレイを作製し、その PPC 発現の歩留まりを評価することで、複数のセルの動作が可能かどうかを検証した。作製した 3×3 の光メモリセルアレイを図 5-18(a)に示す。またそれぞれ光メモリセルにおいて、パルス光照射実験を行い、その際の抵抗値変化 ΔR を観測し、PPC 発現の歩留まりを評価した。O₂ プラズマ照射前後の ΔR のヒストグラムを図 5-18(b)に示す。光照射前ではすべてのセルで ΔR が非常に小さい値だったのに対し、光照射後においては、値のばらつきは存在するものの、すべてのセルで $|\Delta R|$ の増加が観測された。これらのことから、一つのデバイスだけではなく配列した複数のデバイスにおいて光メモリ動作が可能であることを実証した。

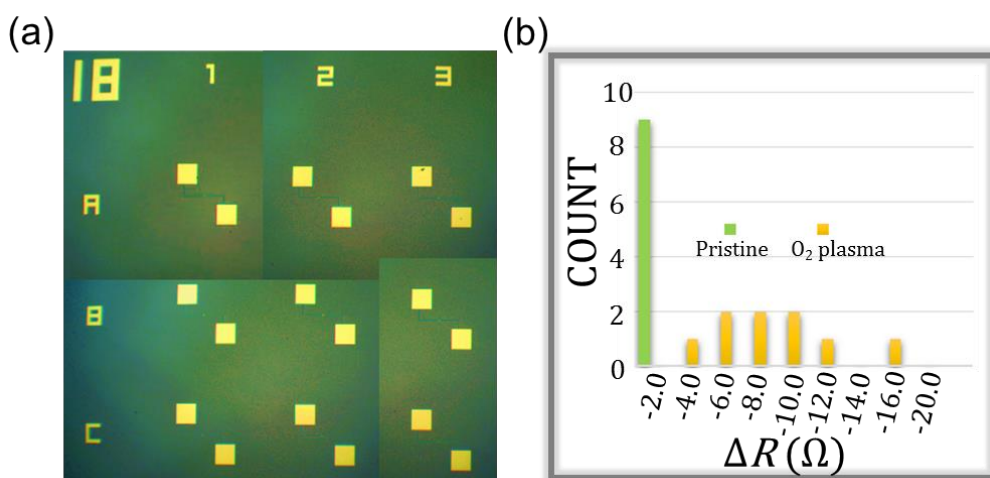


図 5-18: (a)架橋 GNR アレイを用いた光メモリセルアレイの光学顕微鏡像。 (b)光照射前後の抵抗値変化 ΔR のヒストグラム。

5.5.3 シングル GNR 光メモリの実証

架橋 GNR の光メモリ応用に向けては、メモリセルを高集積化し高データ容量を実現する必要がある。そこで本デバイスにおける最小単位であるシングル架橋 GNR を用いてメモリ動作の実証を行った。シングル架橋 GNR の SEM 像を図 5-19(a)に示す。また光照射前後の $V_G - I_{DS}$ 曲線を図 5-19(b)に示す。架橋 GNR アレイの場合と同様に、 $V_G - I_{DS}$ 曲線が電子ドーピングによって負方向へのシフトする明確な光応答が確認された。さらにパルス光に対する応答においても、 V_G に依存した明確な PPC が観測され、 V_G が負の領域では負の PPC、電荷中性点付近では正の PPC を示していた図 5-19(c)(d)。またこれらの応答から導出した I_{dark} 、 I_{per} 、 I_{temp} の V_G 依存性を図 5-19(e)に示す。この結果からも、 I_{temp} は V_G に依存しないのに対し、 I_{per} は明確に V_G に依存しているといった、架橋 GNR アレイの場合と同様の振る舞いが観測された。これらのことから、架橋 GNR アレイだけではなく、シングル架橋 GNR においても同様な振る舞いをする PPC が観測され、光メモリ動作が可能であることが示された。さらに GNR を 440 本集積した架橋 GNR アレイのデバイスサイズはおおよそ $100 \mu m^2$ なのに対して、シングル架橋 GNR ではおおよそ $0.01 \mu m^2$ と非常に小さく、10000 分の 1 程度のサイズしか持たないため、大幅な集積密度の向上が可能である。そのため、このような架橋 GNR を用いた光メモリデバイスは高データ容量化に向けても優れた手法だといえる。

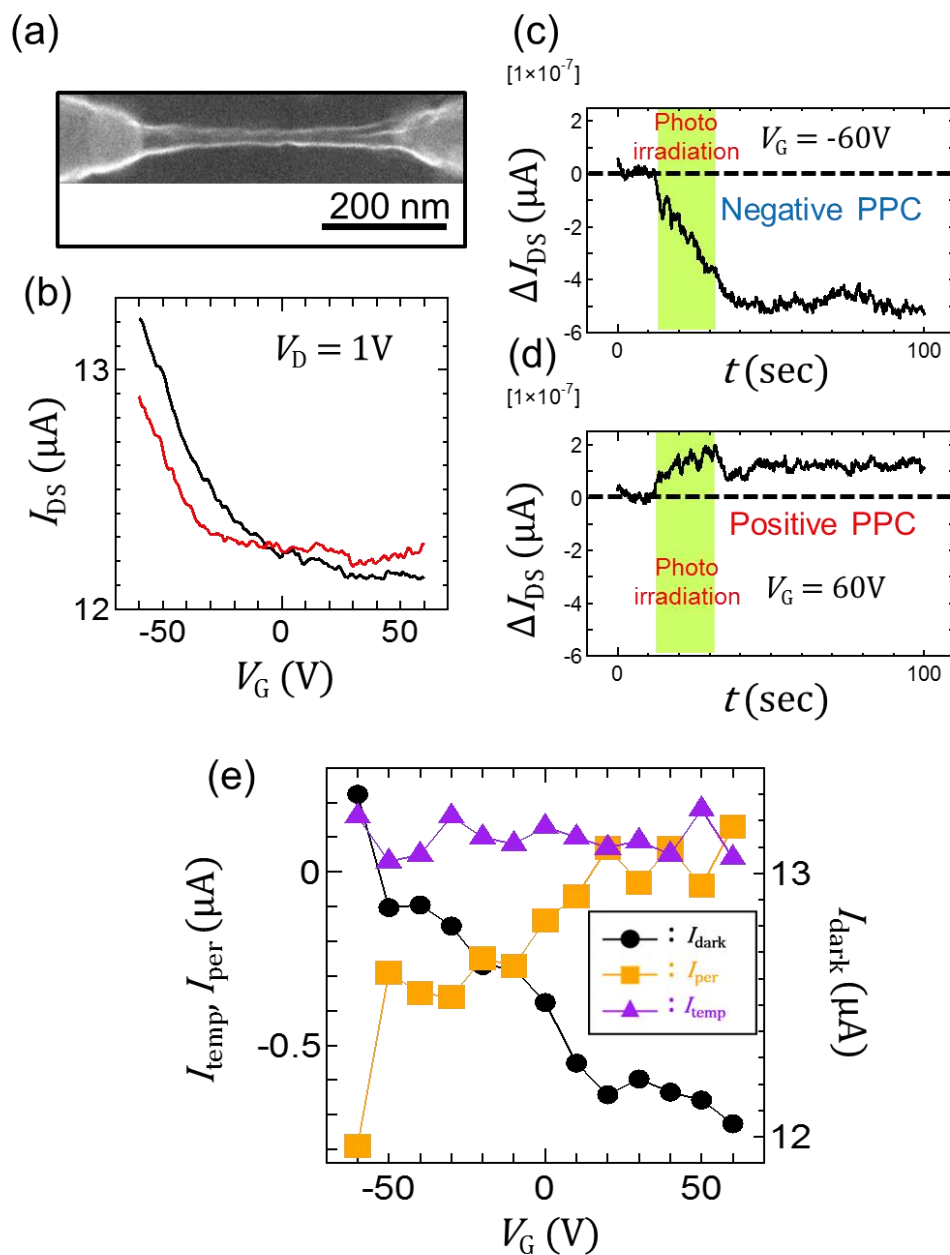


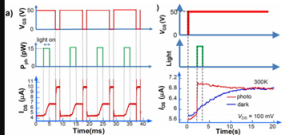
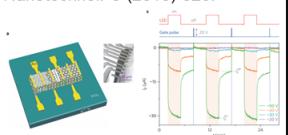
図 5-19 : (a)シングル架橋 GNR の典型的な SEM 像. (b)ダーク（黒線）と光照射下（赤線）における $V_G - I_{DS}$ 曲線. (c) $V_G = -60V$ と (d) $V_G = 60V$ におけるパルス光応答. (e) I_{dark} ,

I_{per} , I_{temp} の V_G 依存性.

5.5.4 他論文との比較

近年, 本研究と同様にグラフェンや TMD といった二次元シート材料を用いて PPC を観測されている. 本項では代表的な二つの参考文献を取り上げ, その光メモリデバイスとしての性能を比較する. まず一つ目がグラフェンと O_2 プラズマ処理した Au 電極を組み合わせた手法である[116]. 二つ目がグラフェンと TMD の一種である MoS_2 とのヘテロ接合である[107]. 一つ目のグラフェンを用いた手法では構造が非常にシンプルで R_{es} は $3.1 \times 10^5 \text{ A/W}$ と比較的高いという利点があるものの, 不揮発性という点では PPC の持続時間は 15sec 程度と短いという欠点がある. 一方二つ目のグラフェン- MoS_2 ヘテロ接合においては非常に高い R_{es} ($5.0 \times 10^8 \text{ A/W}$) と高い不揮発性 (12 hour) を有しており, 光メモリとしての性能が非常に高いと考えられる. 一方でグラフェン-TMD のバーティカルなヘテロ接合は転写法によって実現されており, そのデバイス作製は非常に困難であることが伺える. そのため, このようなデバイス構造を集積化する技術は未だなく, 応用に向けては課題であるといえる. 一方で本手法においては比較的高い R_{es} ($2.9 \times 10^5 \text{ A/W}$) と PPC が数日に渡っても維持することから高い不揮発性を有していることがわかる. またデバイスのチャンネル面積に着目すると, 他のデバイスでは $\sim 10 \mu\text{m}^2$ であるのに対し, 本デバイスにおいては $\sim 0.01 \mu\text{m}^2$ 程度であることから, 光メモリセルの微細化が可能であるといえる. また集積化という点でも本手法は他の手法に比べ有利であるため, 光メモリセルの高集積化が可能であるといえる. これらのことから, 本手法では他手法では実現不可能な, 高データ容量の高集積光メモリデバイスを実現できる可能性があり, 架橋 GNR の電子デバイス応用への有用性を示している.

表 5-2: 二次元シート材料を用いた光メモリ応用研究の比較.

	<p>Reference 1 S. Ishida, Y. Anno, M. Takeuchi, M. Matsuoka, K. Takei, T. Arie, and S. Akita, Sci. Rep. 5 (2015) 15491.</p> 	<p>Reference 2 K. Roy, M. Padmanabhan, S. Goswami, T. P. Sai, G. Ramalingam, S. Raghavan, and A. Ghosh, Nat. Nanotechnol. 8 (2013) 826.</p> 	<p>Our research</p>
デバイス構造	Graphene on SiO ₂ O ₂ plasma treated Au contact	Graphene-MoS ₂ stacking	Suspended GNR-functional Ni contact
Responsivity	3.1×10^5 A/W	5.0×10^8 A/W	2.9×10^5 A/W
不揮発性	~15 sec (for CCD)	Above 12 hour	Few days
メモリ消去	Gate pulse	Gate pulse	Gate pulse
チャンネル面積	~10 μm^2	~10 μm^2	~0.01 μm^2
利点	<ul style="list-style-type: none">Responsivityが高い構造がシンプル	<ul style="list-style-type: none">Responsivityが高い不揮発性が高い	<ul style="list-style-type: none">Responsivityが高い不揮発性が高い微細化・集積化が可能
欠点	<ul style="list-style-type: none">不揮発性が低い	<ul style="list-style-type: none">作製が困難	

5.6 結論

本章では架橋 GNR の光電子デバイス応用に向けて、架橋 GNR デバイスに対し光照射実験を行い、その可能性を検証した。その結果、大気放置したデバイスにおいて光照射後にも電流の変化が維持される PPC の発現を明らかにした。さらにそのメカニズムを系統的な実験によって詳細に調べたところ、光励起キャリアのトラップサイトへのトラッピングによって架橋 GNR が電子ドーピングを受けていることが明らかになった。また光吸収サイトの同定に向け、PPC の波長依存性を測定したところ、短波長領域で明確に光応答していることが明らかになった。このことから Ni 電極表面に形成された Ni の化合物が光吸収していることが示唆された。またこの知見を用いて同様の PPC を架橋 GNR への O₂ プラズマ照射によっても発現させることに成功した。そこで O₂ プラズマ照射が Ni 電極表面に与える影響を詳しく解析した。まず XPS を用いて O₂ プラズマ照射後の Ni 電極表面の組成を調べたところ、Ni(OH)₂ の存在が示唆された。さらに O₂ プラズマ照射後の Ni 薄膜を用いて光吸収測定を行ったところ、O₂ プラズマ照射により短波長領域での新たな吸収スペクトルが現れることが明らかになった。この結果は PPC の波長依存性とよく一致する結果である。また AFM を用いて表面構造を解析した結果、Ni 電極表面にハニカム構造のような高さ 1nm 程度のナノ構造が形成されていることが明らかになった。XPS の結果と合わせて考えると、二次元シート構造の Ni(OH)₂ が複雑なナノ構造を形成し、成長した結果であると考えられる。また Ni(OH)₂ は特異な電気化学的性質をもつことから、GNR- Ni(OH)₂ 接合界面でのホールトラップに寄与する可能性があるため、Ni(OH)₂ における光吸収とキャリアトラッピングを考慮した PPC のメカニズムを提案した。このように、近年 Ni(OH)₂ の電気化学的性質が注目され研究が行われており、その光活性が PPC に与える影響についても今後もさらに調査する必要がある[121-123]。らには架橋 GNR と Ni 電極の接合状態がどのような状態であるかは実際のところ不明であり、断面 TEM 等による詳細な構造解析が必要である。

また PPC を用いた光電子デバイス応用として光メモリへの応用を検討した。PPC によって光照射後の電流の変化を記憶する光メモリへの応用が可能である。光メモリの動作は光照射によるメモリ書き込みとパルスゲートバイアス印加によるメモリ消去によって実現できることを示した。またこの書き込み-消去動作を繰り返し行うことで、光メモリの繰り返し動作の実証に成功した。さらに単一デバイスの動作だけではなく、メモリセルを配列したセルアレイにおいても、O₂ プラズマ照射を行うことで、すべてのメモリセルでメモリ動作を確認した。さらに本手法における最小単位である、シングル架橋 GNR においてもアレイと同様な PPC を測定し、光メ

メモリ動作が可能であることを実証した。これらのことから、本手法による架橋 GNR を用いた光メモリデバイスは他手法に比べ、メモリセルが高集積化可能という点で非常に優れた手法であることが示された。これらの結果は架橋 GNR の電子デバイス応用へ向けての大きく前進する結果である。

第6章 結論

本研究ではプラズマ CVD による架橋 GNR の合成とその応用について研究を行った。

まず第 3 章では架橋 GNR の Ni ナノバーからの合成機構について詳細に調べた。その結果、プラズマ CVD 中における Ni ナノバーの構造安定化と、冷却過程での GNR 析出に伴う構造不安定化によって説明した。このような合成メカニズムは非常に特殊であり、ナノスケール構造をもつ触媒を合成に用いたことで実現されたと考えられる。またこの研究で得られた知見は、他のナノ材料合成に大いに貢献するものであり、特にナノ構造の不安定性を用いる点については非常に興味深く、このようなメカニズムをナノ材料設計に取り入れることで、全く新しいナノ材料創成の可能性が開かれると考えられる。

次に第 4 章では上記の合成メカニズムに基づき合成条件を最適化した結果、ウェハスケールでの架橋 GNR の集積化合成に世界で初めて成功した。また集積デバイス実現に必要なローカルゲート動作をサイドゲート構造によって実現した。GNR へのサイドゲート電圧印加はエッジ状態に支配される GNR の物性を調べる上で、非常に強力なツールになるといえる。またナノスケール効果を用いたデバイスのデザインは GNR だけではなく、他の材料合成にも応用できる可能性がある。さらに架橋 GNR のエッジ構造を偏光ラマン分光分析によって解析した結果、ジグザグエッジに近い構造を有することが明らかになった。ジグザグ型 GNR はハーフメタル特性などの非常に特殊な物性を有し、スピントロニクス応用が期待されることから、これらの結果は GNR 応用に向けて非常に有用な結果であるといえる。

最後に第 5 章では合成した架橋 GNR アレイの光電子デバイス応用に向け研究を行った。その結果、架橋 GNR デバイスにおいて光照射後の電流の変化が長時間維持される PPC を観測した。また PPC のメカニズムを詳細に調べた結果、Ni 電極表面に、二次元シート構造の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が形成されることで、電極表面での光吸収とキャリアトラッピングが引き起こされ、PPC が発現することが明らかになった。また PPC を用いて架橋 GNR を高集積可能な光メモリデバイスとして動作させることに成功した。近年、二次元シート材料と他材料との接合界面におけるキャリアトラッピング現象はその界面状態の変化が二次元シート材料の物性へ大きな影響を与えることから、非常に興味深いトピックとなっている。本研究ではこのような接合を用いた光電子デバイス応用の可能性を示すことができたため、これらは GNR のみならず、グラフェン、TMD 等にも波状する重要な結果であるといえる。

A 付録

A.1 GNR の電気伝導特性

GNR はその幅に依存して半導体特性が現れることが知られている．またその一次元性とエッジの存在からグラフェンとは異なる電気伝導特性が現れる可能性がある．そこで本節では GNR の電気伝導特性を詳しく調べ、さらに GNR の電子状態にも言及する．

A.1.1 GNR の電気伝導機構

GNR における電気伝導機構は、その合成手法や作製手法によって異なり、いくつか報告がある．まず GNR はグラフェンとは異なり、半導体特性を示すことから価電子帯から伝導帯へのキャリアの熱励起に起因したバンド (Band-like) 伝導が観測されることが知られている．さらにリソグラフィ法などによって作製された GNR は比較的低温で強局在状態における VRH 伝導を示すことが知られている．VRH 伝導は伝導チャンネルに電子がトラップされるようなポテンシャルが作られ、電子の状態密度が空間的に局在している場合、そのトラップサイト間をトンネルすることによってキャリアが伝導するというものである．また GNR において強局在状態は GNR エッジの乱や欠陥によって形成されと考えられており、そのためイオンエッチングやアッシングを用いて GNR を形成した際にエッジ欠陥が導入され VRH 伝導が現れると考えられる．一方で SiC 熱分解法によって形成された GNR はキャリアの無散乱伝導であるバリスティック伝導を示すことが明らかになっている．これは VRH 伝導とは対照的に非常に高品質な GNR の伝導を示している．またこの結果はジグザグ型 GNR に予測されている完全透過チャンネルを反映している結果であると解釈することも可能である．このように GNR の作製手法によってエッジ構造や欠陥、下地基板からの影響等が異なり、これらが電気伝導の振る舞いとして現れるため、電気伝導の評価が物性解明に向けては非常に重要である．

A.1.2 架橋 GNR の電気伝導機構解析

本手法で合成した GNR は下地基板と接触しない中空構造を有していることが明らかになっている．このような架橋構造は下地基板からの影響を全く受けないため、GNR 本来の物性を評価することができると考えられる．そこで本手法で合成した架橋 GNR の電気伝導機構の評価を行った．まずは合成した様々な構造をもつ架橋 GNR のコンダクタンス (G) を評価した．またここで G は量子コンダクタンス $G_0 = e^2/h$ で規格化している．図に室温における G_{RT} が低い順にプロットした図 A-1 を示す．また同時に 15 K の低温下におけるコンダ

クタンス G_{15K} と、これらの比 G_{15K}/G_{RT} をプロットしている。これらの傾向から本手法で合成した GNR は 4 つのグループに分けることができると考えられる。グループ分けの大まかな指標を表 A-1 に示す。まず G_{RT} が 1 以下のコンダクタンスが低いグループ 1 のサンプルにおいては G_{15K}/G_{RT} が非常に低くなるという傾向にあった。これはすなわち明確な熱活性特性を示している。 $1 < G_{RT} < 10$ の比較的高いコンダクタンスをもつグループ 2 では $0.7 < G_{15K}/G_{RT} < 1$ と熱活性特性を示したものの、室温と低温下でのコンダクタンスが大きくは変化しないという特徴を有していた。一方で $10 < G_{RT}$ のコンダクタンスが高いグループ 3 では $1 < G_{15K}/G_{RT}$ であり、熱活性を示さなかった。

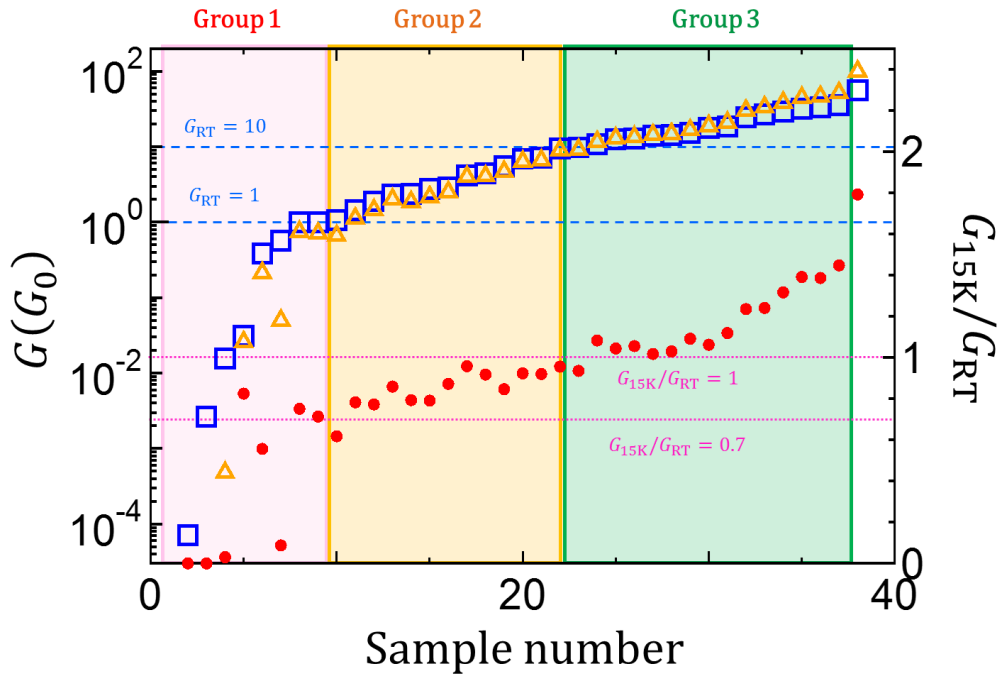


図 A-1: 本手法で合成した架橋 GNR の 15 K 下と室温下におけるコンダクタンス G_{15K}

(\triangle) , G_{RT} (\square) とこれらの比 G_{15K}/G_{RT} (\bullet) .

表 A-1: G_{RT} と G_{15K}/G_{RT} に対する GNR サンプルの分類.

	G_{RT}	G_{15K}/G_{RT}
Group 1	$G_{RT} < 1$	$G_{15K}/G_{RT} < 0.7$
Group 2	$1 < G_{RT} < 10$	$0.7 < G_{15K}/G_{RT} < 1$
Group 3	$10 < G_{RT}$	$1 < G_{15K}/G_{RT}$

次に各サンプルにおけるゲートバイアスに対する振る舞いについて考察を行った。15K の低温下において V_G を掃引した際の I_{DS} の変化率を、 $R_c = (I_{ON} - I_{OFF})/I_{OFF}$ と定義し評価した。ここで I_{ON} 、 I_{OFF} はそれぞれ $I_{DS} - V_G$ 曲線における I_{DS} の最大値と、最小値である。 G_{RT} に対して R_c をプロットした結果を図 A-2 に示す。 R_c は G_{RT} に対し明確に依存し、 G_{RT} が低いサンプルで R_c が大きくなる傾向にあった。またこの結果をフィッティングした結果、 R_c と G_{RT} には次のような関係があることが明らかになった。

$$R_c = \frac{I_{ON} - I_{OFF}}{I_{OFF}} \sim 0.0021 \left(\frac{G_{RT}}{G_0} \right)^{-1.14} \quad (\text{式 A-1})$$

この関係式から FET デバイスとしてのスイッチング性能の指標である I_{ON}/I_{OFF} は次のように表すことができる。

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = 1 + R_c \sim 1 + 0.0021 \left(\frac{G_{RT}}{G_0} \right)^{-1.14} \quad (\text{式 A-2})$$

このような傾向はフェルミエネルギー付近の状態密度と強く関係していると考えられることができる。フェルミエネルギー近傍の状態密度が高い場合、コンダクタンスは高いが、ゲートバイアスによってフェルミエネルギーを変化させても、状態密度が大きく変化しないため、コンダクタンスが大きく変化せず、 R_c が小さい値になったと考えられる。一方で、コンダクタンスが低い場合は、フェルミエネルギー付近の状態密度も低い状態にあると考えられる。そのためゲートバイアスによってフェルミエネルギーが変化した際に、状態密度の変化が大きく、そのためコンダクタンスが大きく変化し、 R_c が高い値であったと考えられる。

次に熱活性度と R_c の関係に注目した。 G_{15K}/G_{RT} に対し、 R_c をプロットした結果を図 A-3 に示す。図 A-3 から R_c は $1 < G_{15K}/G_{RT}$ の場合には非常に小さな値であるのに対し、 $G_{15K}/G_{RT} < 1$ の場合には G_{15K}/G_{RT} が小さいほど R_c が大きくなる傾向にあった。ここでコンダクタンスの熱活性は価電子帯や、もしくは伝導に寄与しない局在順位に存在する電子が熱励起されることによって生じると考えられる。このような熱励起キャリアによる伝導は、先ほど述べたようなフェルミエネルギー付近の状態密度が高いような場合には、ほとんどコンダクタンスの変化に影響を及ぼさないと考えられる。つまり $1 < G_{15K}/G_{RT}$ の場合ではフェルミエネルギー付近の状態密度が高い状態にあり、 R_c が小さい値になったと考えられる。一方でフェルミエネルギー付近の状態密度が低い状態では、熱励起キャリアの伝導がコンダクタ

ンスの変化に強く影響を与えると考えられる．またこのような状態ではフェルミエネルギーの変化に応じて大きく I_{DS} が変化するため， R_c が大きな値になったと考えられる．

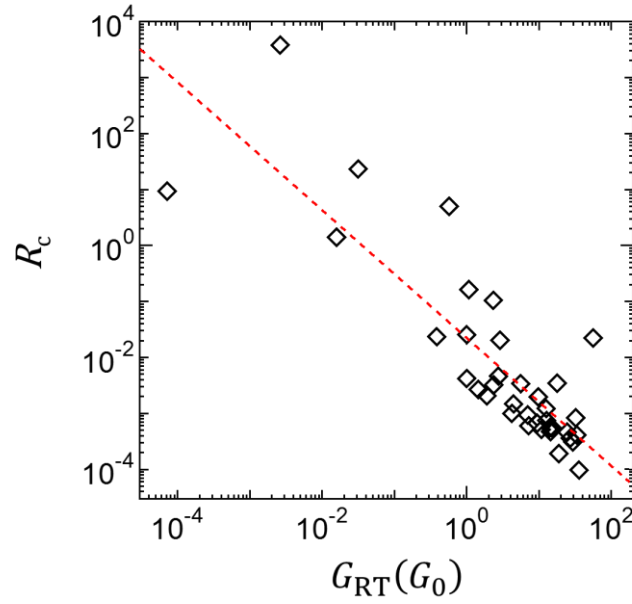


図 A-2: GNR の G_{RT} と R_c に対する散布図．

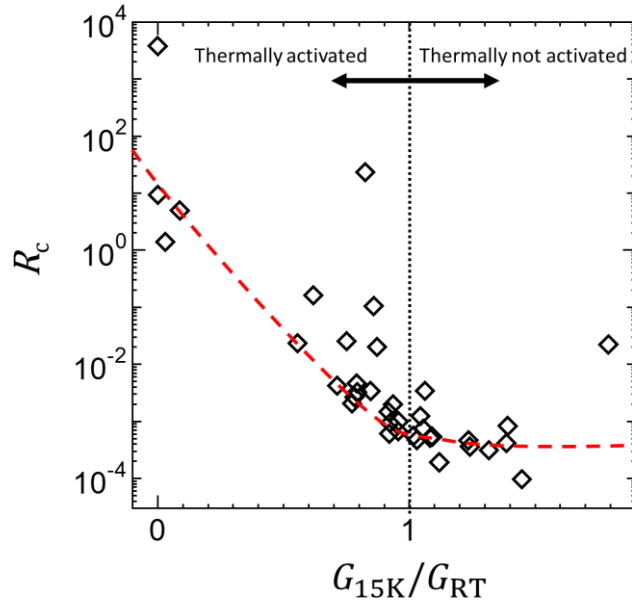


図 A-3: GNR の G_{15K}/G_{RT} と R_c に対する散布図．

次にコンダクタンスと GNR 構造との関係性について調べた．GNR の幅 w と長さ l に対する G_{15K} と G_{15K}/G_{RT} のマッピング図を図 A-4(a)(b)に示す．図 A-4(b)から GNR のコンダクタンスが熱活性をもつグループ ($G_{15K}/G_{RT} < 1$) と、熱活性をもたないグループ ($G_{15K}/G_{RT} > 1$) に GNR の構造によって分けられることが明らかになった．これら図 A-4(a)(b)上に示した 2 つのグループを分ける境界線は次の式で表した．

$$l = 3.67we^{0.0077w} \quad (\text{式 A-3})$$

さらに G_{15K} に関しても境界線を境に大きく変化していることがわかる．境界線よりも GNR の幅が狭い領域 ($l > 3.67we^{0.0077w}$) では、熱活性をもちコンダクタンスが低いことがわかる．一方で境界線よりも幅が太い領域 ($l < 3.67we^{0.0077w}$) では熱活性をもたず、コンダクタンスが高いことがわかる．これらの特徴から、この境界線は半導体的振る舞いから金属的振る舞いに遷移する閾値になっていると考えられる．幅が狭くなることによって GNR が半導体的に振る舞う傾向は理論的予測と良く一致している．一方で GNR の長さが長いほど半導体的特性が現れ易いという傾向は、理論では説明されていない．これは GNR へ欠陥が導入される期待値が長さの増加と共に増加するためではないかと考えられる．つまりこのように現れる半導体的特性は GNR の内在的なバンドギャップに由来するものだけではなく、外因的な欠陥等によっても影響され現れることを示している．例えば GNR の構造をある幅 x 、長さ y のセグメントから成る列とするモデルを考える．このとき $w = N_w x$ 、 $l = N_l y$ である．このようなモデルの GNR の電気伝導は、少なくとも一つのセグメント行に欠陥が導入されることで、欠陥が支配的になると考えられる．まず GNR の幅が非常に狭い場合を $w = x$ として考える．一つのセグメントに欠陥が導入される確率を p とすると、GNR 軸上の少なくとも一か所以上に欠陥が導入される確率 P は以下のように表される．

$$P_{N_w=1} = 1 - (1 - p)^{N_l} \quad (\text{式 A-4})$$

上式から、GNR の長さが長くなればなるほど GNR への欠陥導入確率が増加していくことがわかる．また GNR 幅が太い $N_w > 1$ の場合、この確率は急激に低下していく．このようなモデルで GNR 構造に依存して現れる半導体的特徴を説明することが可能である．

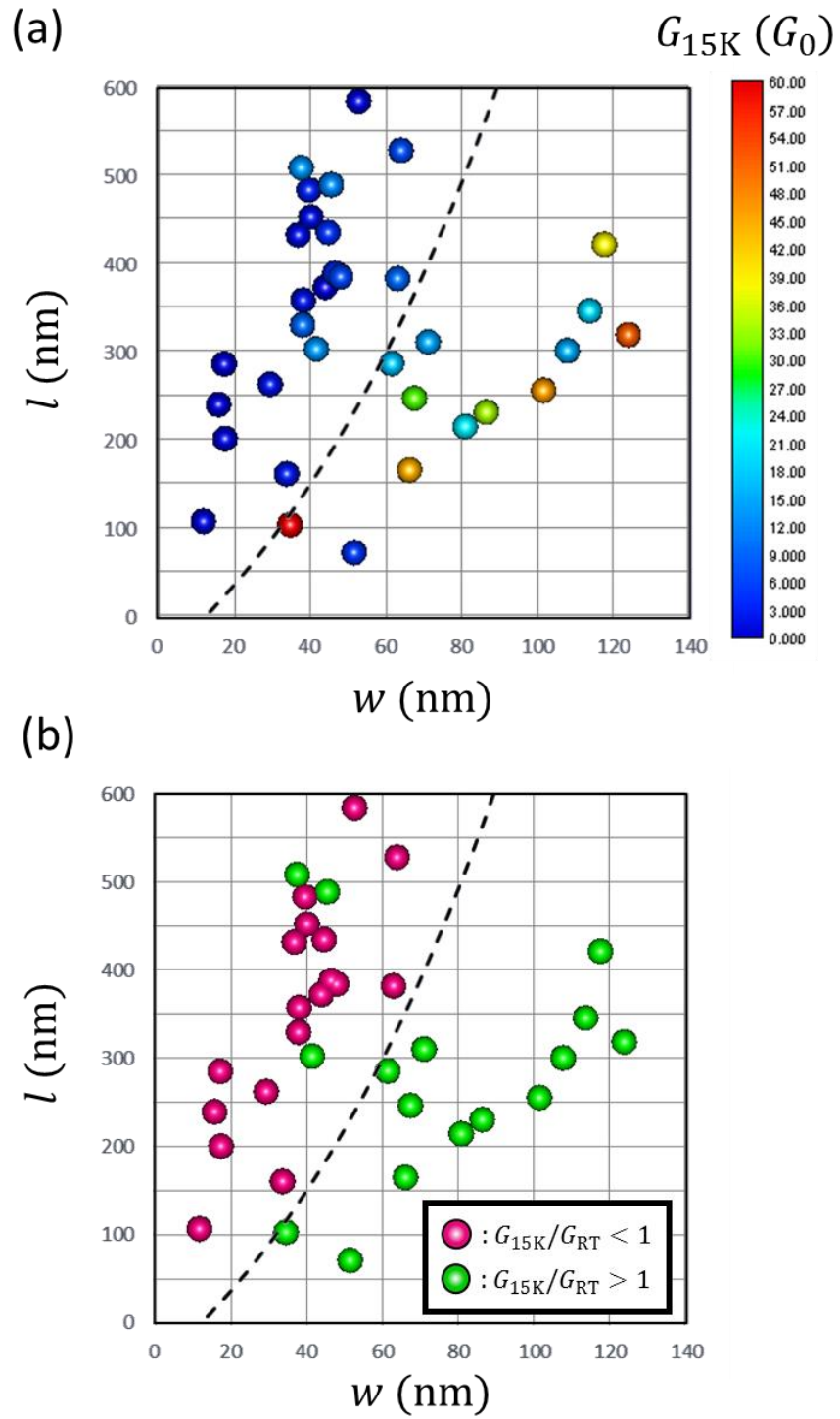


図 A-4: GNR の w と l に対する (a) G_{15K} と (b) G_{15K}/G_{RT} のマッピング図.

次にコンダクタンスによってグループ分けしたグループ 1~3 の電気伝導特性について詳しく述べる。

まずコンダクタンスが低く、熱活性が高かったグループ 1 のサンプルについて詳しく調べた。測定に用いたサンプルの SEM 像を図 A-5(a)に示す。このサンプルを用いて様々な温度でコンダクタンスを測定し解析を行った。エッチング等を用いて GNR を作製した際には VRH 伝導が観測されることが知られている。VRH 伝導においてコンダクタンスは温度に対して次のように変化する。

$$G \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}} \right] \quad (\text{式 A-5})$$

ここで T_0 は定数、 d は次元である。GNR は一次元構造をもつため $d = 1$ である。また両辺の対数をとれば $\ln G \propto (1/T)^{1/2}$ の関係がある。そこで V_G 変化に対するコンダクタンスの最小値 G_{\min} の $(1/T)^{1/2}$ に対する片対数プロットを図 A-5 (b)に示す。このプロットから低温領域 ($T \leq 125$ K) において $\ln G \propto (1/T)^{1/2}$ の関係を有し、一次元における VRH 伝導を示すことが明らかになった。これはすなわち、グループ 1 に所属するサンプルの電子状態は欠陥導入等により強局在状態にある可能性が高いことを示している。次に 15K の低温下で測定した $G - V_G$ 曲線を図 A-5 (c)(d)に示す。 $V_D = 100$ mV の比較的高いバイアスにおいてはグラフェンに特徴的な両極性伝導を示している。一方で $V_D = 1$ mV の低いバイアスにおいては V_G に対する非周期的な振動が観測された。これは GNR の欠陥等に由来する非周期のクーロン振動であると解釈することができる。またコンダクタンスの $V_D - V_G$ マッピングを図 A-5 (e)に示す。このマッピング上にクーロンダイヤモンドと呼ばれる電流の流れにくい領域が観測された。この結果は低温、低バイアス下において GNR の電子状態が閉じ込めの系になっていることを表している。すなわちグループ 1 では強局在系で、かつ量子閉じ込めの系になっていることが示唆される。

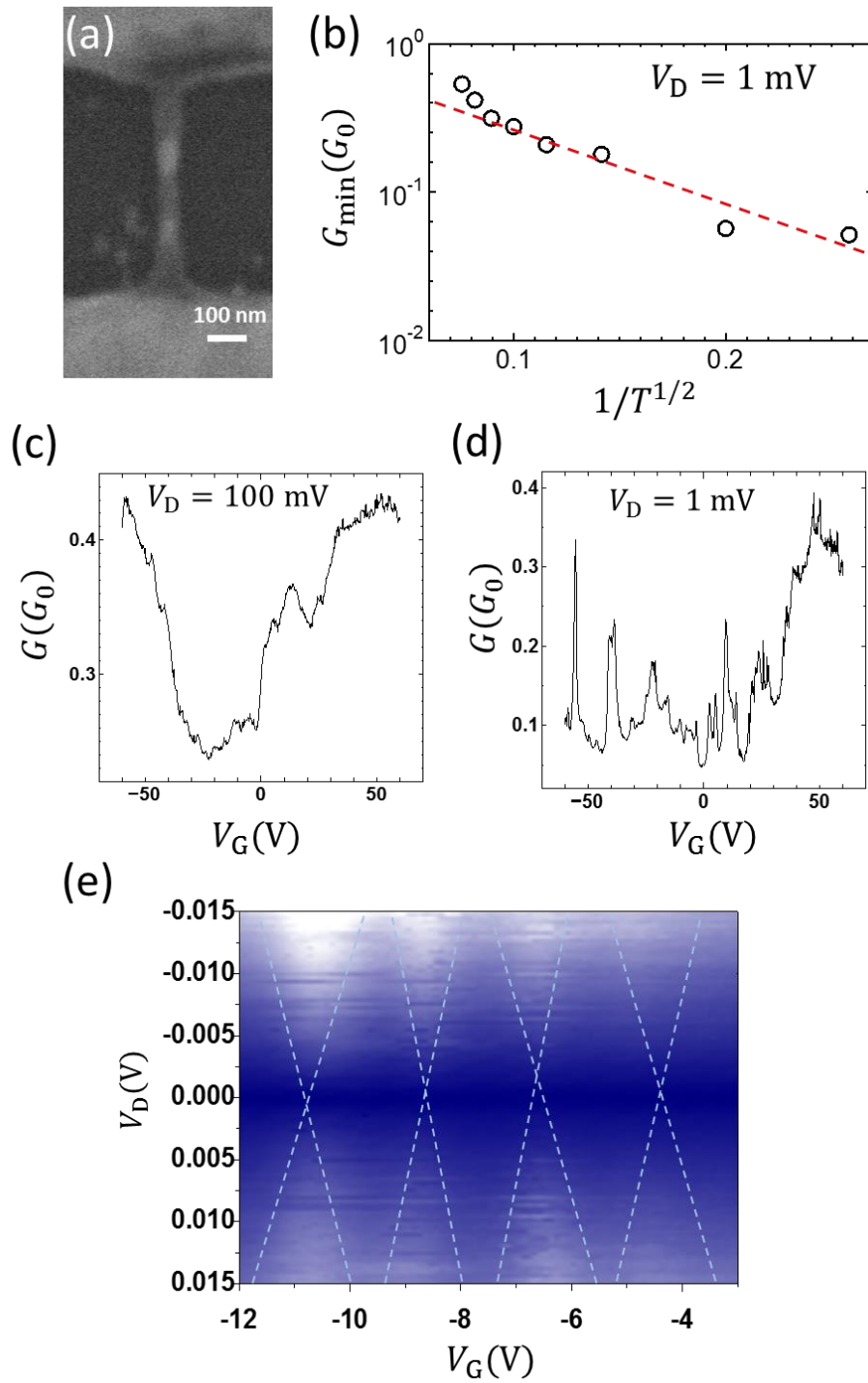


図 A-5: (a)測定に用いた GNR の SEM 像. (b) G_{\min} の温度依存性. (c-d)15 K 下で測定した $G - V_G$ 曲線. (c) $V_D = 100$ mV, (d) $V_D = 1$ mV. (d) V_D , V_G に対するコンダクタンスのマッピング.

次にグループ 2 について詳しく述べる．グループ 2 はコンダクタンスが比較的高く，かつ熱活性をもつグループである．測定に用いた GNR の SEM 像を図 A-5 (a) に示す．このサンプルを用いて測定した 300 K と 15 K における $G - V_G$ 曲線を図 A-5 (b) に示す．この結果から，コンダクタンスはほとんどゲートバイアスに対して大きく変化しておらず，また温度を変化させてもこの傾向は変わらないことがわかる．次に G_{\min} の温度依存を測定したところ，VRH 伝導とは異なる伝導を示していることが明らかになった．一般的に半導体におけるコンダクタンスの温度特性はそのバンドギャップの存在により伝導-価電子バンド間における熱励起キャリアの伝導が支配的に表れ，次の式に従うことが知られている．

$$G \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (\text{式 A-6})$$

また，この両辺の対数をとれば $\ln G \propto 1/T$ の関係がある．そこで測定した G_{\min} を $1/T$ に対して片対数プロットを行った結果を図(c)に示す．この結果から， $T < 100$ K の高温下において $\ln G_{\min} \propto 1/T$ の関係があることが明らかになった．このフィッティングから E_g を求めると， $E_g = 5.65$ meV であった．一方で，理論計算から求められる幅 17.3 nm のアームチェア型 GNR のバンドギャップは局所密度近似 (LDA) を用いた場合，43 – 90 meV，GW 近似を用いた場合 82 – 250 meV であるため，実験結果と比べると，実験から求めた値は非常に小さいことがわかる [21]．またジグザグ型の場合でも LDA を用いた場合，49 meV と予想することができ，この値とも一致していない [20]．これは GNR の層数が関係していると考えられる．GNR の層数が単層ではなく多層である場合，バンドギャップが小さくなると理論的に予想されている [124]．一般的に Ni をグラフェン成長の触媒に用いた場合，多層のグラフェンが合成されることが知られている．そのため本手法で合成した GNR も同様に多層であったと考えられる．そのため，見積もられたバンドギャップが理論的な予測に比べ，小さい値になったと考えられる．これらのことから，グループ 2 に属する GNR は狭いバンドギャップを有する多層 GNR であると考えられる．

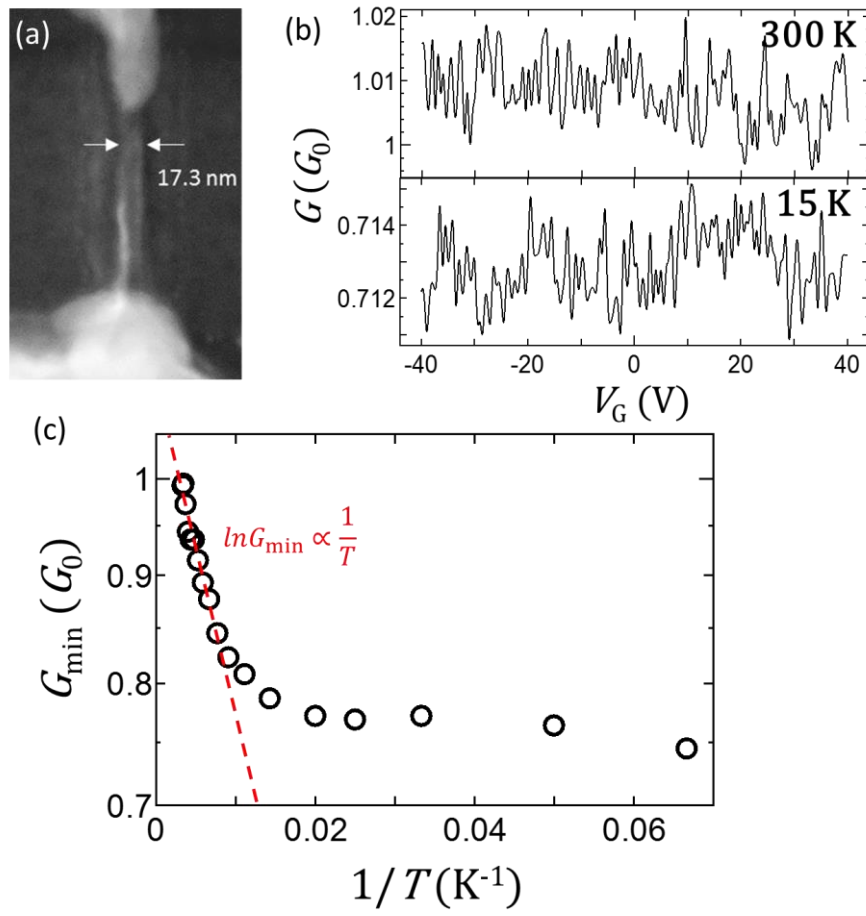


図 A-6: (a)測定に用いた GNR の SEM 像. (b)15 K 下で測定した $G - V_G$ 曲線. (c) G_{\min} の温度依存性.

最後にコンダクタンスが非常に高いグループ 3 について述べる．測定に用いた GNR の SEM 像を図 A-7(a)に示す．このサンプルはグループ 1, 2 の GNR に比べて幅が非常に広いサンプルである．またこの GNR におけるコンダクタンスの温度依存性を図 A-7(b)に示す．コンダクタンスは冷却に従い上昇しており，熱活性伝導を示さなかった．これはグループ 1, 2 のサンプルと全く異なる傾向である．一般的にコンダクタンスが冷却に従い上昇する場合，フォノン散乱が支配的な系になっていると考えられる．このような特徴は金属の場合と良く類似しており，金属的な伝導であるといえる．金属の抵抗は温度に対して次のような関係にあることが知られている．

$$R = R_{\text{ph}}(T) + R_{\text{def}} \quad (\text{式 A-7})$$

また R_{ph} はフォノン散乱による抵抗， R_{def} は欠陥による温度によらない残留抵抗である． R_{ph} はデバイ温度 θ より高い温度では温度に対して次のような関係にある．

$$R_{\text{ph}}(T) \propto T \quad (\theta \ll T) \quad (\text{式 A-8})$$

図(b)から抵抗 R と温度には次のような関係があることが明らかになった．

$$R \propto T^2 \quad (T \leq 60 \text{ K}) \quad (\text{式 A-9})$$

$$R \propto T \quad (60 \text{ K} \leq T) \quad (\text{式 A-10})$$

この結果は高温($60 \text{ K} \leq T$)では格子散乱が冷却によって抑えられる効果が支配的で，低温($T \leq 60 \text{ K}$)では欠陥などによるコンダクタンスを下げる効果が支配的になっている結果であると解釈することができる．グラファイトのデバイ温度は 402 K であることから，理論と良く一致する結果であるといえる．

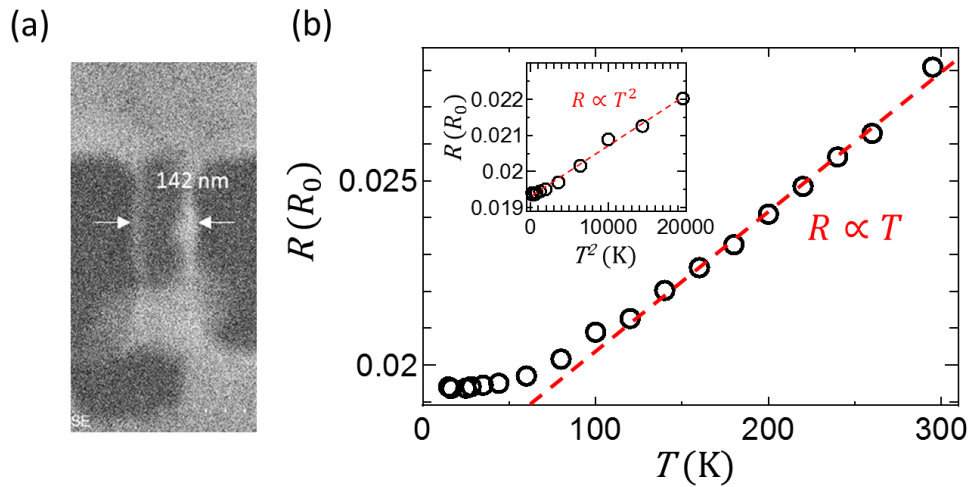



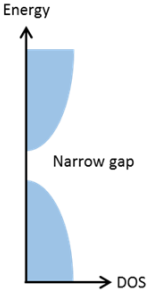
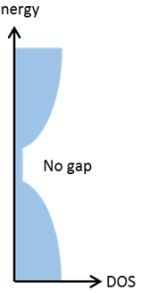
図 A-7: (a)測定に用いた GNR の SEM 像．(c) R の温度依存性．

A.1.3 結論

本節では様々な構造や特性をもつ GNR の電気伝導特性を解析してきた。その結果、コンダクタンスと熱活性特性から 3 つのグループに分類できることが明らかになった。またこれらの特性は GNR の構造と電子状態を反映しているものだと考えることができる。それぞれのグループの特徴を表にまとめた。まずグループ 1 ではコンダクタンスが低く、熱活性をもち、低温で VRH 伝導を示すことから、欠陥が比較的多く導入された GNR の構造であると考えられる。またこの際、GNR の状態密度 (DOS) はフェルミレベル近傍で局在しており、疑似的なバンドギャップが現れている。そのため、結果として高い On/off 比が得られたと考えられる。次にグループ 2 ではコンダクタンスは比較的高く、熱活性をもつグループであり、幅の狭い GNR が属している。このグループは VRH を示さなかったことから、欠陥に由来する疑似的なバンドギャップではなく、GNR 本来のバンドギャップに由来する伝導が観測されていると考えられる。一方で見積もられてバンドギャップは理論的予想に比べ小さく、GNR が多層であることが示唆された。最後に幅が広い GNR が属し、コンダクタンスが高く、熱活性をもたないグループ 3 では、フェルミレベル近傍の DOS が高い状態あったと考えられる。この電子状態は通常のグラファイトや金属と同様のものだと推測される。このため GNR の伝導はフォノン散乱が支配的な系になっており、幅の細い GNR と全く異なる電気伝導特性であるといえる。

以上のように GNR を分類し、本手法で合成された GNR の電気伝導特性の全体像を把握することができた。一方で、どのような部分に欠陥があるか、層数はどのくらいか、といった詳細については言及することができなかった。今後はこのような特徴付けに関する研究も応用に向けて必須であると考えられる。特に層数を精密に制御することができれば、高いコンダクタンスと、高い On/Off 比を制御できる可能性がある。これらについては今後の研究の発展に期待したい。

表 A-2: 三つの GNR サンプルグループの特徴.

	Group 1	Group 2	Group 3
Density of state (DOS)	 <p>Energy</p> <p>Localized state</p> <p>DOS</p>	 <p>Energy</p> <p>Narrow gap</p> <p>DOS</p>	 <p>Energy</p> <p>No gap</p> <p>DOS</p>
Structure	<ul style="list-style-type: none"> Defective 	<ul style="list-style-type: none"> Narrow width Multi layer 	<ul style="list-style-type: none"> Wide width Multi layer
Conductance	Low	Medium	High
Thermal activity	High	Medium	Low
On/Off ratio	High	Medium	Low
Transport mechanism	VRH	Band-like	Phonon scattering

A.2 架橋 GNR のデバイス構造制御

本研究ではこれまで架橋 GNR の合成機構解明と高効率合成に取り組んできた。本節ではこれらに基づき GNR デバイス構造の制御に取り組んだ。具体的には、Ni ナノ粒子と GNR の周期構造、異なる幅をもつ GNR のヘテロ接合について述べる。

A.2.1 Ni ナノバー構造揺らぎ制御による架橋 GNR の構造制御合成

Ni ナノバーから合成される GNR の長さは Ni ナノバーの R-P 不安定性における波長 λ_{PR} で決定されることが明らかになってきた。一方で、GNR の長さのヒストグラムをみると、GNR 長の分布は中央値は λ_{PR} とよく一致しているものの、広い分布を有していることがわかる。そのため均一な構造をもつ GNR デバイス作製に向けては GNR 長さ分布の半値幅を狭くすることが必要である。また Ni ナノ粒子の位置を完全に制御することができれば、GNR とナノ粒子を組み合わせた応用、例えばナノ粒子のプラズモン振動等を用いたデバイス等に用いることが可能である[100]。そこで Ni ナノ粒子の位置を制御することで、GNR の長さを制御し、精密に構造が制御された GNR-Ni ナノ粒子の周期構造の作製を試みた。

GNR の長さが不均一になってしまう原因として、初期 Ni ナノバー内部に微妙な構造の乱れや、結晶性の違いがあり、そのため Ni ナノバーが粒子化する間隔が均一でないことが考えられる。そこで、Ni ナノバー構造にあらかじめ周期的な揺らぎをもたせることで、均一な間隔の粒子化を促し、均一な長さをもつ GNR を合成する手法を考案した。合成プロセスの概要図を図 A-8(a)に示す。図 A-8(a)に示すように、あらかじめ Ni ナノバーに波長 λ_{init} の揺らぎをもたせることで、加熱により同様の周期で Ni ナノバーが粒子化し、その Ni 粒子間に GNR が合成されるといったプロセスである。本実験では $\lambda_{init} = 200 \text{ nm}$ とし、構造ゆらぎをもつ Ni ナノバーを設計した。本手法で GNR 合成が実現された場合には、Ni 粒子の直径を R_{NP} とすると $\lambda_{init} = w + R_{NP}$ の関係が成り立つ。このとき GNR 長さは $w = \lambda_{init} - R_{NP} < \lambda_{init}$ であり、 λ_{init} より長さが短い GNR のみ合成されるため、GNR 長さ分布は通常の Ni ナノバーから合成した場合に比べ狭くなると期待される。このような手法で合成された GNR アレイの SEM 像を図 A-8(b)-(d)に示す。図 A-8(b)-(d)から Ni ナノ粒子が周期的に配列し、それらの粒子間に 10 nm 以下の非常に狭い幅をもつ GNR が合成されていることがわかる。このように Ni ナノバーに初期構造揺らぎをもたせることで、GNR-Ni ナノ粒子の周期構造を作製することに成功した。また合成された GNR 長さのヒストグラムを図 A-8(e)に示す。GNR 長さはすべての GNR で $w < 120 \text{ nm}$ であり、GNR 長さの分布は通常の Ni ナノバーから合成した場合に比べ、非常に狭くなっていることがわかる。

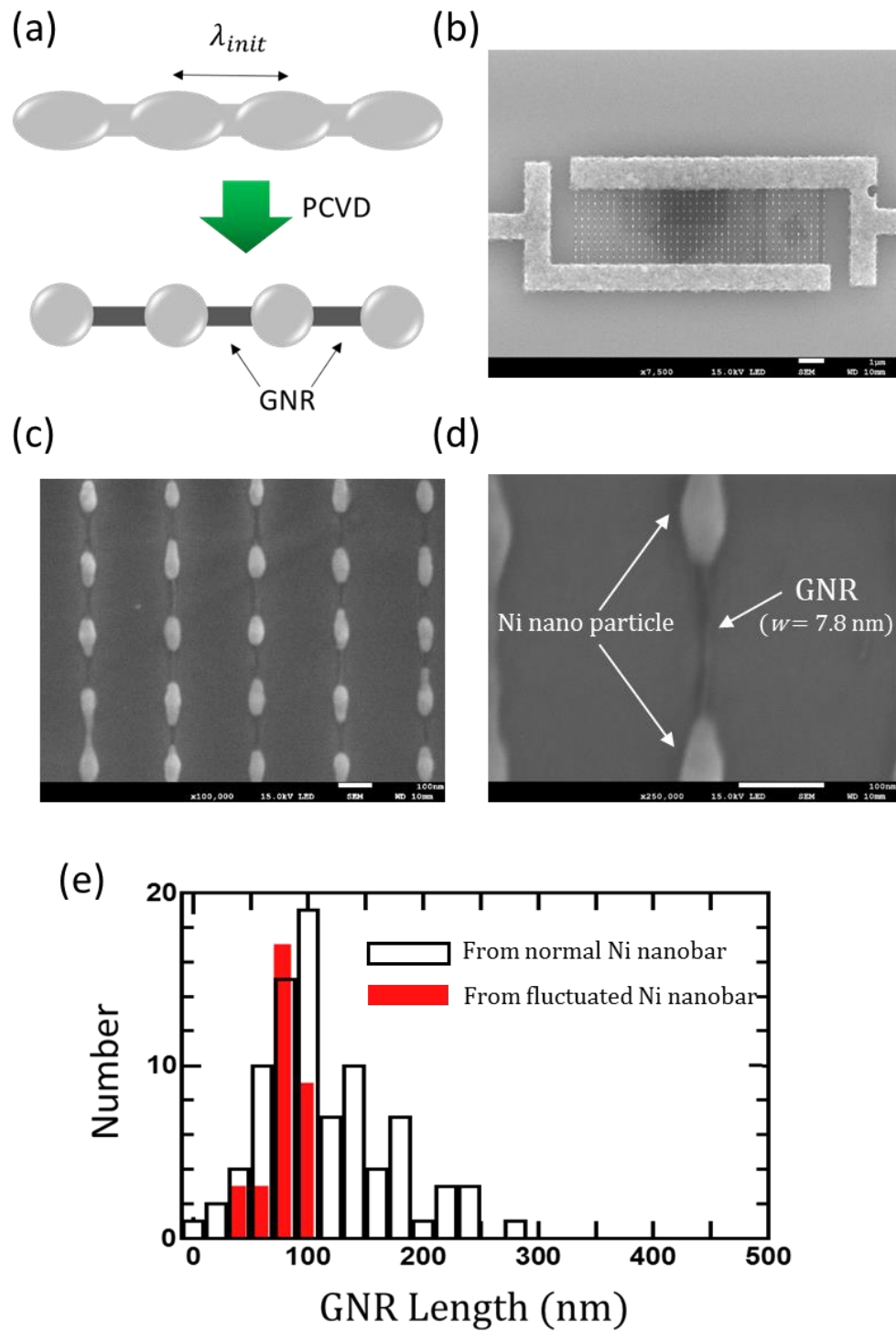


図 A-8: (a) GNR-Ni ナノ粒子の周期構造制御の概要図. (b)-(d) 合成した Ni ナノ粒子-GNR 周期構造の SEM 像. (e) 合成した GNR 長さのヒストグラム.

次に GNR-Ni ナノ粒子周期構造の電気伝導特性を調べた．低温下(15 K)で測定した $G - V_G$ 曲線を図 A-9(a)(b)に示す． $V_D = 1$ Vの高いバイアス下では，グラフェンに典型的に観測される両極性の伝導が観測され，良好な FET 動作を示していた．一方， $V_D = 100$ mVの低バイアス下においては， V_G に対する非周期の G のピークが観測された．この結果は作製した GNR-Ni ナノ粒子の周期構造が量子ドットアレイとして振る舞っていることを示している．量子ドットアレイは近年，高性能な太陽電池などへの応用が期待されているため[125]，このような均一な長さをもつ GNR 量子ドットの配列は，GNR の光電子デバイス応用へ向けて重要な結果であるといえる．

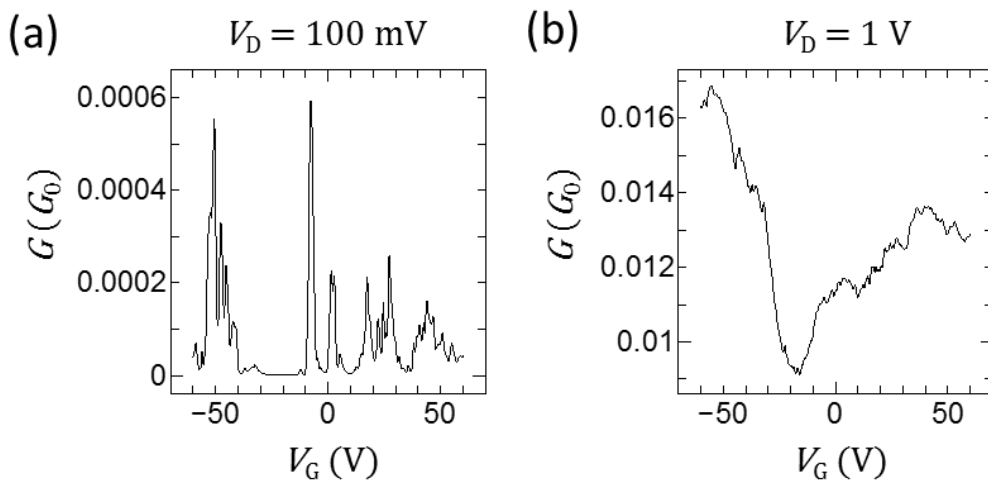


図 A-9: (a)-(b)GNR-Ni ナノ粒子周期構造の 15 K における $G - V_G$ 曲線．(a) $V_D = 100$ mV, (b) $V_D = 1$ V.

A.3.2 異なる幅の GNR によるヘテロ接合

異なる物性, 特に異なるバンドギャップをもつ半導体を接合させた場合, これをヘテロ接合と呼ぶ. ヘテロ接合ではその接合界面でのポテンシャルの違いから, 特異な物理現象が発現する. そのためヘテロ接合は様々な半導体デバイスや, 光電子デバイスへの応用が期待されている. 前述の通り, GNR はその幅によってバンドギャップが変化することが知られている. そのため異なる幅をもつ GNR を接合した場合, その界面は連続であるのにもかかわらず, 異なるバンドギャップをもつ GNR を接合したヘテロ接合とみなすことができる. 近年, 有機分子前駆体を用いた GNR のボトムアップ合成によって, 異なる幅の GNR を接続したヘテロ接合が作製されている[126]. またその構造から熱電素子等への応用が期待される[127].

本手法においては図 A-10(a)に示すように, 異なる幅を接続した Ni ナノバーから GNR を合成する手法で GNR のヘテロ構造作製を試みた. 合成に用いた異なる幅を接合した Ni ナノバーの SEM 像を図 A-10(b)に示す. このような Ni ナノバーを用いて合成した GNR の SEM 像を図 A-11 に示す. 図 A-11 に示すように本手法を用いることで GNR のヘテロ構造の作製に成功した. このように初期の Ni ナノバー構造を適切にデザインすることによって, ヘテロ構造のような特異な構造を実現することができ, 新しい機能を持った GNR デバイスの創成が期待できる.

次に合成した GNR ヘテロ構造の電気伝導特性を評価した. 測定に用いた GNR の SEM 像を図 A-12(a)に示す. この GNR は 101.6 nm と 28.1 nm の幅の GNR が接合したヘテロ接合をもつ, 異方的な構造である. 15 K の低温下で測定した $G - V_D$ 曲線を図 A-12(b)に示す. この $G - V_D$ 曲線から V_D バイアスが小さい領域においては, G が非常に低い値であることがわかる. これは量子閉じ込め系におけるクーロンブロックードであると解釈できる. さらに $G - V_D$ が V_D バイアスの正負によって対称でないことがわかる. このような非対称性は GNR のヘテロ構造に由来している可能性がある. 次に $G - V_G$ 曲線を図 A-12(c)に示す. $G - V_G$ 曲線はグラフェンに特有な両極性を示しているが, 特に $V_D = 0.4 V$ の条件において $\sim 10^3$ の高いオンオフ比を示していた. また G の $V_G - V_D$ マッピング図を図 A-12(d)に示す. このマッピング図は, GNR チャネル内の多数の量子ドットによる, 多数クーロンダイヤモンドだと解釈することができる. このような GNR ヘテロ接合で観測された局在した電子状態がヘテロ接合で観測された原因として, ヘテロ接合近傍の歪んだエッジ構造に局所的に局在した電子状態が現れた可能性がある. もしこの仮定が正しければ, GNR ヘテロ接合近傍に選択的に局在した電子, スピン状態を作りだせる可能性があり, 電子デバイス応用が期待される.

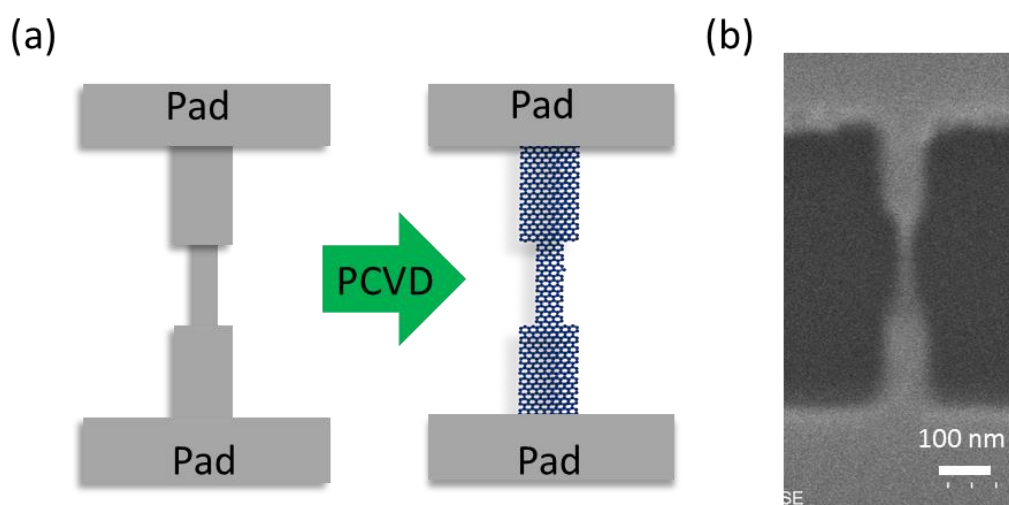


図 A-10: (a)異なる幅を接続した Ni ナノバーを用いた GNR ヘテロ接合の概要図. (b)合成に用いた)異なる幅を接続した Ni ナノバーの SEM 像.

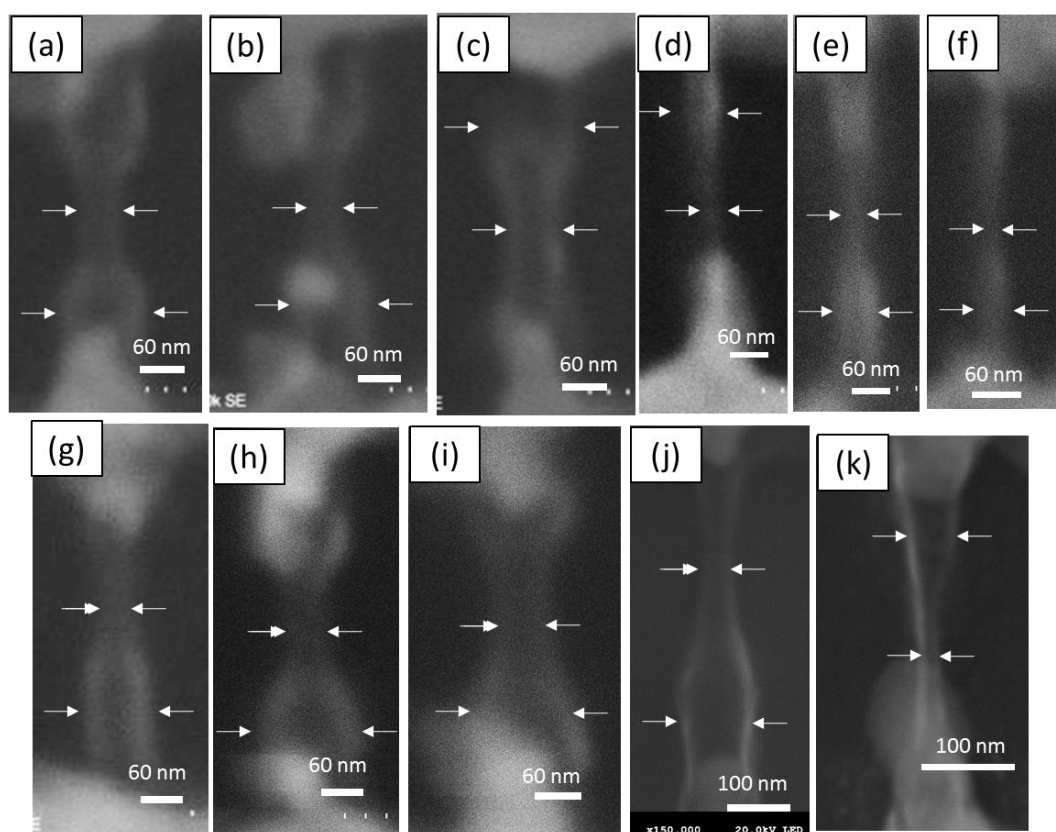


図 A-11: (a)-(k)異なる幅を接続した Ni ナノバーから合成した GNR ヘテロ接合の SEM 像.

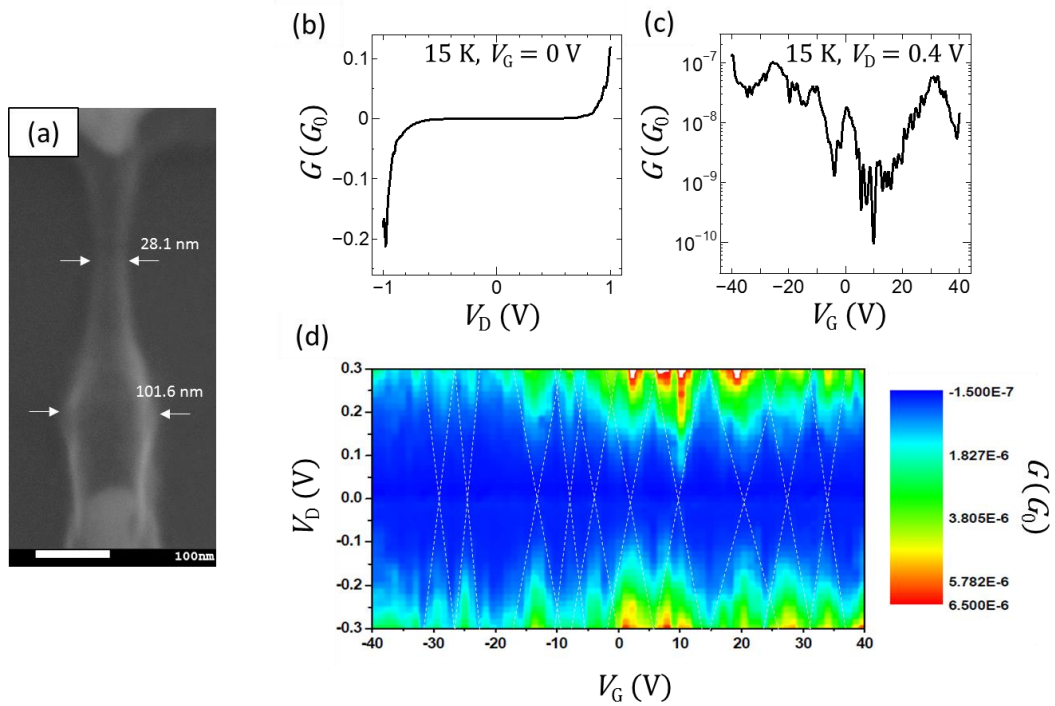


図 A-12: (a)測定に用いた GNR の SEM 像. (b)15 K 下で測定した $G - V_D$ 曲線. (c) 15 K 下で測定した $G - V_G$ 曲線. (d) G の $V_G - V_D$ マッピング図.

A.3.3 結論

本節では Ni ナノバーの初期構造を制御することによって、様々な構造をもつ GNR デバイス作製に取り組んだ。その結果、Ni ナノバーに初期揺らぎを与えることによって、従来に比べ非常に狭い GNR 長さ分布を有する、GNR-Ni ナノ粒子の周期構造を作製することに成功した。また本手法で作製したデバイスの電気伝導特性から、GNR-Ni ナノ粒子の周期構造が量子ドットアレイとして振る舞うことが明らかになった。この結果は Ni ナノ粒子のプラズモン振動と量子ドットアレイを組み合わせた新しい光電子デバイス応用の可能性を示している。さらに異なる幅を組み合わせた Ni ナノバーを用いることで GNR ヘテロ接合の作製に成功した。また GNR ヘテロ構造の電気伝導特性から、複数の量子ドットがチャネル内に存在していることが示唆された。このような量子閉じ込め状態はヘテロ構造のエッジ歪に由来する可能性があり、これを精密に制御することが出来れば、新しい量子情報デバイスへ応用できる可能性がある。

以上のように Ni ナノバーの構造を適切に設計することによって様々な機能を有するデバイスを作製できることを示した。更なる構造制御に向けては更なる金属ナノ構造の固体脱濡れ現象に対する理解とナノデバイス構造設計の検討が必要不可欠であり、これら研究の進展を期待したい。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov: *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [4] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science* **324**, 1312 (2009).
- [5] H. Zhou, W. J. Yu, L. Liu, R. Cheng, Y. Chen, X. Huang, Y. Liu, Y. Wang, Y. Huang, and X. Duan, *Nat. Commun.* **4**, 2096 (2013).
- [6] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S. -E. Zhu, S. H. Sim, Y. I. Song, B. H. Hong, and J. -H. Ahn, *Nano Lett.* **10**, 490 (2010).
- [7] E. Mccann, *Phys. Rev. B* **74**, 161403 (2006).
- [8] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Science* **313**, 951 (2006).
- [9] Z. Yan, Z. Peng, Z. Sun, J. Yao, Y. Zhu, and Z. Liu, *ACS Nano* **5**, 8187 (2011).
- [10] Y. -W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature* **444**, 347 (2006).
- [11] E. -J. Kan, Z. Li, J. Yang, and J. G. Hou, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 243116 (2007).
- [12] M. Topsakal, H. Sevinçli, S. Ciraci, M. Topsakal, H. Sevinçli, and S. Ciraci, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 173118 (2013).
- [13] G. Csányi, S. Piscanec, and A. C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **77**, 165427 (2008).
- [14] O. Hod, J. E. Peralta, and G. E. Scuseria, *Nano Lett.* **7**, 2295 (2007).
- [15] J. Zeng, K. Chen, J. He, X. Zhang, and C.Q. Sun, *J. Phys. Chem. C* **115**, 25072 (2011).
- [16] T. Ozaki, K. Nishio, H. Weng, and H. Kino, *Phys. Rev. B* **81**, 075422 (2010).
- [17] W. Y. Kim and K. S. Kim, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 408 (2008).
- [18] Y. Zhang, H. Jiang, Q. Sun, X. C. Xie, *Phys. Rev. B* **81**, 165404 (2010).
- [19] Y. Zhang, Z. Zhou, J. Liu, and P. Dong, *New J. Phys.* **11**, 123005 (2009).

- [20] Y. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **97**, 216803 (2006).
- [21] L. Yang, C. Park, Y. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **99**, 186801 (2007).
- [22] C. Stampfer, J. Güttinger, S. Hellmüller, F. Molitor, K. Ensslin, and T. Ihn, Phys. Rev. Lett. **102**, 056403 (2009).
- [23] M. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, Phys. Rev. Lett. **98**, 206805 (2007).
- [24] M. Y. Han, J. C. Brant, and P. Kim, Phys. Rev. Lett. **104**, 056801 (2010).
- [25] C. Virojanadara, M. Syväjärvi, R. Yakimova, and L. I. Johansson, Phys. Rev. B **78**, 245403 (2008).
- [26] H. Huang, W. Chen, S. Chen, A. Thye, and S. Wee, ACS Nano **2**, 2513 (2008).
- [27] M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, and W. A. De Heer, Nat. Nanotechnol. **5**, 727 (2010).
- [28] J. Baringhaus, M. Ruan, F. Edler, A. Tejeda, M. Sicot, A. Li, Z. Jiang, E. H. Conrad, C. Berger, C. Tegenkamp, and W. A. De Heer, Nature **506**, 349 (2014).
- [29] L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, and H. Dai, Nat. Nanotechnol. **5**, 321 (2010).
- [30] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, Nature **458**, 877 (2009).
- [31] X. Wang, Y. Ouyang, L. Jiao, H. Wang, L. Xie, J. Wu, J. Guo, and H. Dai, Nat. Nanotechnol. **6**, 563 (2011).
- [32] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, Nature **466**, 470 (2010).
- [33] P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sánchez-sánchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C. A. Pignedoli, D. Passerone, T. Dumlaff, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, Nature **531**, 489 (2016).
- [34] J. Cai, C. A. Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. Söde, L. Liang, V. Meunier, R. Berger, R. Li, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, Nat. Nanotechnol. **9**, 896 (2014).
- [35] R.M. Yunus, M. Miyashita, M. Tsuji, H. Hibino, and H. Ago, Chem. Mater. **26**, 5215 (2014).
- [36] H. Ago, I. Tanaka, Y. Ogawa, R. Yunus, M. Tsuji, and H. Hibino, ACS Nano **7**, 10825 (2013).
- [37] R. M. Jacobberger, B. Kiraly, M. F. Deschenes, P. L. Levesque, K. M. McElhinny, G. J. Brady, R. R. Delgado, S. S. Roy, A. Mannix, M. G. Lagally, P. G. Evans, P. Desjardins, R. Martel, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, and M. S. Arnold, Nat. Commun. **6**, 8006 (2015).

- [38] D. Wei, L. Peng, M. Li, H. Mao, T. Niu, C. Han, W. Chen, and A. T. S. Wee, *ACS Nano* **9**, 164 (2015).
- [39] Y. Kim, W. Song, S. Y. Lee, C. Jeon, W. Jung, M. Kim, and C.-Y. Park, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 263106 (2011).
- [40] T. Kato, M. Morikawa, H. Suzuki, B. Xu, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, *Nanosci Technol* **1**, 1 (2013).
- [41] T. Kato and R. Hatakeyama, *ACS Nano* **6**, 8508 (2012).
- [42] H. Suzuki, T. Kato, and T. Kaneko, *Plasma Fusion Res.* **9**, 1206079 (2014).
- [43] T. Kato and R. Hatakeyama, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 651 (2012).
- [44] K. I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- [45] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 491 (2008).
- [46] C. Chen, S. Lee, V. V. Deshpande, G. Lee, M. Lekas, K. Shepard, and J. Hone, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 923 (2013).
- [47] J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, *Science* **315**, 490 (2007).
- [48] BIOVIA Materials Studio 8.0, Dassault Systemes Biovia, 2015.
- [49] H. Sun, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7338 (1998).
- [50] H. Sun and D. Rigby, *Spectrochim. Acta Part A* **53**, 1301 (1997).
- [51] Y. Shibuta and T. Suzuki, *Chem. Chem. Phys.* **12**, 731 (2010).
- [52] Y. Shibuta and T. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **498**, 323 (2010).
- [53] M. F. Singleton, P. Nash, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Ed. By B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak), vol. 1, ASM International, Materials Park, OH, 866 (1992).
- [54] A. F. Guillermet, *Z. Metallkd.* **79**, 524 (1988).
- [55] A. T. Dinsdale, *Calphad* **15**, 317 (1991).
- [56] J. Park, and J. Lee, *Calphad* **32**, 135 (2008).
- [57] J. Brillo, and I. Egry, *J. Mater. Sci.* **40**, 2213 (2005).
- [58] X. Li, W. Cai, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **9**, 2009 (2009).

- [59] H. Wong, P. Voorhees, M. Miksis, and S. Davis, *Acta Mater.* **48**, 1719 (2000).
- [60] W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.* **333**, (2004).
- [61] D. J. Srolovitz, and S. A. Safran, *J. Appl. Phys.* **60**, 247 (1986).
- [62] D. J. Srolovitz, and S. A. Safran, *J. Appl. Phys.* **60**, 255 (1986).
- [63] W. Kan, and H. Wong, *J. Appl. Phys.* **97**, 43515 (2005).
- [64] D. T. Danielson, D. K. Sparacin, J. Michel, L. C. Kimerling, D. T. Danielson, D. K. Sparacin, J. Michel, and L. C. Kimerling, *J. Appl. Phys.* **100**, 83507 (2006).
- [65] L. Zhao and V. Sahajwalla, *ISIJ Int.* **43**, 1 (2003).
- [66] W. H. Qi and M. P. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.* **21**, 1743 (2002).
- [67] J. Sun, and S. L. Simon, *Thermochim. Acta* **463**, 32 (2007).
- [68] K. K. Nanda, S. N. Sahu, and S. N. Behera, *Phys. Rev. A* **66**, 1 (2002).
- [69] A. P. Chernyshev, *Mater. Lett.* **63**, 1525 (2009).
- [70] T. Driessen, R. Jeurissen, H. Wijshoff, F. Toschi, D. Lohse, T. Driessen, R. Jeurissen, H. Wijshoff, and F. Toschi, *Phys. Fluids* 62109, (2013).
- [71] L. Battezzati and A. L. Greer, *Acta Metall.* **37**, 1791 (1989).
- [72] J. J. Valencia and C. T. Corporation, *ASM Handb.* **15**, 468 (2008).
- [73] A. Herz, D. Wang, and P. Schaaf, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **32**, 21802 (2014).
- [74] A. L. Giermann, and C. V. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 121903 (2005).
- [75] T. Kaplas, M. Silvennoinen, K. Paivasaari, and Y. Svirko, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 211603 (2013).
- [76] J. Ye and C. V Thompson, *Adv. Mater.* **23**, 1567 (2011).
- [77] N. Roberts, J. Fowlkes, K. Mahady, S. Afkhami, L. Kondic, and P. D. Rack, *Appl. Mater. Interfaces* **5**, 4450 (2013).
- [78] V. Panchal, A. Lartsev, A. Manzin, R. Yakimova, A. Tzalenchuk, and O. Kazakova, *Sci. Rep.* **4**, 5881 (2014).
- [79] J. F. Tian, L. A. Jauregui, G. Lopez, H. Cao, and Y. P. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 263110 (2010).

- [80] F. Molitor, J. Güttinger, C. Stampfer, D. Graf, T. Ihn, and K. Ensslin, *Phys. Rev. B* **76**, 245426 (2007).
- [81] C. Chen, T. Low, H. Chiu, and W. Zhu, *IEEE ELECTRON DEVICE Lett.* **33**, 330 (2012).
- [82] B. Hähnlein, B. Händel, J. Pezoldt, H. Töpfer, R. Granzner, and F. Schwier, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 93504 (2012).
- [83] J. -F. Dayen, A. Mahmood, D. S. Golubev, I. Roch-Jeune, P. Salles, and E. Dujardin, *Small* **4**, 716 (2008).
- [84] F. Molitor, A. Jacobsen, C. Stampfer, J. Güttinger, T. Ihn, and K. Ensslin, *Phys. Rev. B* **79**, 75426 (2009).
- [85] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, and A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 247401 (2004).
- [86] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Takai, K. I. Fukui, M. S. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 47403 (2004).
- [87] L. Xie, H. Wang, C. Jin, X. Wang, L. Jiao, K. Suenaga, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10394 (2011).
- [88] L. Jiao, L. Xie, and H. Dai, *Nano Res.* **5**, 292 (2012).
- [89] D. Bischoff, J. Güttinger, S. Dröscher, T. Ihn, K. Ensslin, and C. Stampfer, *J. Appl. Phys.* **109**, 73710 (2011).
- [90] L. Xie, H. Wang, C. Jin, X. Wang, L. Jiao, K. Suenaga, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10394 (2011).
- [91] Y. P. Gong, M. S. Long, G. T. Liu, S. Gao, C. Zhu, X. F. Wei, X. M. Geng, M. T. Sun, C. L. Yang, L. Lu, and L. W. Liu, *Phys. Rev. B* **87**, 165404 (2013).
- [92] J. M. Dawlaty, S. Shivaraman, J. Strait, P. George, M. Chandrashekhar, F. Rana, M. G. Spencer, D. Veksler, Y. Chen, J. M. Dawlaty, S. Shivaraman, J. Strait, P. George, M. Chandrashekhar, F. Rana, M. G. Spencer, D. Veksler, and Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 131905 (2008).
- [93] M. Mittendorff, S. Winnerl, J. Kamann, J. Eroms, D. Weiss, H. Schneider, M. Mittendorff, S. Winnerl, J. Kamann, and J. Eroms, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 021113 (2013).
- [94] F. Xia, T. Mueller, Y. Lin, A. Valdes-garcia, and P. Avouris, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 839 (2009).
- [95] T. Mueller, F. Xia, and P. Avouris, *Nat. Photonics* **4**, 297 (2010).

- [96] B. H. Chang, Z. Sun, Q. Yuan, F. Ding, X. Tao, F. Yan, and Z. Zheng, *Adv. Mater.* **22**, 4872 (2010).
- [97] H. Chang, Z. Sun, M. Saito, Q. Yuan, H. Zhang, J. Li, Z. Wang, T. Fujita, F. Ding, Z. Zheng, F. Yan, H. Wu, M. Chen, Y. Ikuhara, A. Physics, H. Kong, N. Centre, H. Kong, H. Kong, and E. Innovation, *ACS Nano* 6310 (2013).
- [98] X. Xu, D. C. Ralph, and P. L. Mceuen, *Nano Lett.* **11**, 1814 (2011).
- [99] F. Xia, T. Mueller, Y. Lin, A. Valdes-garcia, and P. Avouris, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 839 (2009).
- [100] Y. Liu, R. Cheng, L. Liao, H. Zhou, J. Bai, G. Liu, L. Liu, and Y. Huang, *Nat. Commun.* **2**, 577 (2011).
- [101] K. Kim, J. Choi, T. Kim, S. Cho, and H. Chung, *Nature* **479**, 338 (2011).
- [102] F. Xia, T. Mueller, Y. Lin, A. Valdes-garcia, and P. Avouris, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 839 (2009).
- [103] F. Xia, T. Mueller, Y. Lin, A. Valdes-garcia, and P. Avouris, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 839 (2009).
- [104] M. Engel, M. Steiner, A. Lombardo, A. C. Ferrari, H. Löhneysen, P. Avouris, and R. Krupke, *Nat. Commun.* **3**, 906 (2012).
- [105] G. Konstantatos, M. Badioli, L. Gaudreau, J. Osmond, M. Bernechea, F. P. G. de Arquer, F. Gatti, and F. H. L. Koppens, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 363 (2012).
- [106] S. Cheng, T. Weng, M. Lu, W. Tan, J. Chen, and Y. Chen, *Sci. Rep.* **3**, 2694 (2013).
- [107] K. Roy, M. Padmanabhan, S. Goswami, T. P. Sai, G. Ramalingam, S. Raghavan, and A. Ghosh, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 826 (2013).
- [108] B. Y. Zhang, T. Liu, B. Meng, X. Li, G. Liang, X. Hu, and Q. J. Wang, *Nat. Commun.* **4**, 1811 (2013).
- [109] T. J. Echtermeyer, P. S. Nene, M. Trushin, R. V. Gorbachev, A. L. Eiden, S. Milana, Z. Sun, J. Schliemann, E. Lidorikis, K. S. Novoselov, and A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **14**, 3733 (2014).
- [110] X. Xu, N. M. Gabor, J. S. Alden, A. M. van der Zande, and P. L. Mceuen, *Nano Lett.* **10**, 562 (2010).
- [111] N. M. Gabor, J. C. W. Song, Q. Ma, N. L. Nair, T. Taychatanapat, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. S. Levitov, and P. Jarillo-Herrero, *Science* **334**, 648 (2011).
- [112] H. Vora, P. Kumaravadivel, B. Nielsen, X. Du, H. Vora, P. Kumaravadivel, B. Nielsen, and X. Du, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 153507 (2017).
- [113] J. Yan, M. Kim, J. A. Elle, A. B. Sushkov, G. S. Jenkins, H. M. Milchberg, M. S. Fuhrer, and H. D. Drew, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 472 (2012).

- [114] J. C. W. Song, M. S. Rudner, C. M. Marcus, and L. S. Levitov, *Nano Lett.* **11**, 4688 (2011).
- [115] B. Huard, N. Stander, and J. A. Sulpizio, *Phys. Rev. B* **78**, 121402 (2008).
- [116] S. Ishida, Y. Anno, M. Takeuchi, M. Matsuoka, K. Takei, T. Arie, and S. Akita, *Sci. Rep.* **5**, 15491 (2015).
- [117] S. Ida, D. Shiga, M. Koinuma, and Y. Matsumoto, *J. AM. CHEM. SOC.* **2**, 14038 (2008).
- [118] Y. Zhu, C. Cao, S. Tao, W. Chu, Z. Wu, and Y. Li, *Sci. Rep.* **4**, 1 (2013).
- [119] A. J. Tkalych, K. Yu, and E. A. Carter, *J. Phys. Chem. C* **119**, 24315 (2015).
- [120] Z. Tang, C. Tong, W. Geng, D. Zhang, and L. Liu, *2D Mater.* **2**, 34014 (2015).
- [121] H. Wang, H. S. Casalongue, Y. Liang, and H. Dai, *J. AM. CHEM. SOC.* **132**, 7472 (2010).
- [122] J. Ji, L. L. Zhang, H. Ji, Y. Li, X. Zhao, X. Bai, X. Fan, and F. Zhang, *ACS Nano* **7**, 6237 (2013).
- [123] Z. Tang, C. Tang, and H. Gong, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1272 (2012).
- [124] Y. Ouyang, H. Dai, and J. Guo, *Nano Res.* **3**, 8 (2010).
- [125] A. J. Nozik, *Phys. E* **14**, 115 (2002).
- [126] J. Cai, C. A. Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. Söde, L. Liang, V. Meunier, R. Berger, R. Li, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 896 (2014).
- [127] Y. Wang, A. Vallabhaneni, J. Hu, B. Qiu, Y. P. Chen, and X. Ruan, *Nano Lett.* **14**, 592 (2014).

謝辞

本論文をまとめるにあたり“グラフェンナノリボンのプラズマ合成と応用”という大変やりがいのある研究テーマを与えて下さいました指導教官である教授金子俊郎先生に心より感謝申し上げます。独創的な研究こそ研究者として最も重要であるという硬い信念を基本とする先生のもとで、学部学生時代から計6年間研究生生活をさせていただき、その意味を深く理解することができました。また研究者としての姿勢はもちろんのこと、一社会人としての学生の将来を真剣に考え、研究から社会一般にいたるまで様々なことを指導して下さった教育者としての側面も大変尊敬致します。先生の指導を無駄にしないためにも、今後の研究生生活を充実したものにしていこう決意であります。

教授安藤晃先生には、プラズマフォーラムをはじめ多くの研究発表を通じ、一般的な立場から大変貴重な意見を頂きました。心より感謝いたします。さらに博士学位論文審査においては、幅広い知見から大変有意義かつ貴重なご意見を賜りました。心より感謝しております。

教授上原洋一先生には、修士・博士学位論文審査において、ナノ材料科学の知見から大変有意義かつ貴重なご意見を賜りました。心より感謝しております。

准教授加藤俊顕先生には、修士・博士学位論文審査はもちろんのこと、実験、論文作成、研究発表等、大変多くの研究活動において指導して頂きました。心より感謝いたします。

助教高島圭介先生には研究室生活において直接的実験指導の面、あるいは研究が行き詰まった際の的確なご指摘等を頂き大変お世話になりました。心より感謝いたします。

仙台高等専門学校准教授穂坂紀子氏にはゼミ発表の場において幅広い知見から大変有意義かつ貴重なご意見を賜りました。心より感謝しております。

東京大学蒔田靖先生にはナノ材料のシミュレーションに関して協力して頂きました。本論文をより幅広い知見のもとでまとめあげることができたことは、氏の協力無しには実現できないものでありました。快く共同研究を引き受けてくださり、心より感謝いたします。

北海道大学大野宗一先生には材料科学計算に関して協力して頂きました。本論文をより幅広い知見のもとでまとめあげることができたことは、氏の協力無しには実現できないものでありました。快く共同研究を引き受けてくださり、心より感謝いたします。

元東北大学准教授飯塚哲先生にはプラズマフォーラムをはじめ多くの研究発表を通じ、一般的な立場から大変貴重な意見を頂きました。心より感謝いたします。

マサチューセッツ工科大学教授 **Jing Kong** 先生には偏光ラマン分光分析について指導を賜りました。論文をより幅広い知見のもとでまとめあげることができたことは、氏の協力無しには実現できないものでありました。またマサチューセッツ工科大学への滞在を快く引き受けてくださいました。アメリカでの研究経験は今後の研究生生活の指針となる素晴らしいものでした。心より感謝いたします。

日本学術振興会特別研究員佐々木渉太博士には、研究生生活はもちろん、研究者を志す仲間として大変お世話になりました。また日常の研究室生活における、良き話し相手として精神面においても大変大きな助けを頂きました。心より感謝いたします。

研究室 D3 許斌氏には、研究生生活はもちろん、研究者を志す仲間として大変お世話になりました。またナノカーボン材料に関する議論は本研究を進める上で非常に助けになりました。また日常の研究室生活における、良き話し相手として精神面においても大変大きな助けを頂きました。心より感謝いたします。

研究室 D3 李超氏には、研究生生活はもちろん、研究者を志す仲間として大変お世話になりました。またナノ材料合成に関する議論は本研究を進める上で非常に助けになりました。また日常の研究室生活における、良き話し相手として精神面においても大変大きな助けを頂きました。心より感謝いたします。

研究室研究補助員佐藤徳子氏には様々な実験に協力して頂きました。また研究生生活で様々な相談に乗って頂きました。心より感謝いたします。

元技官石田裕康氏には研究生生活開始当初から、極めて基礎的かつ重要な実験技術指導を賜りました。装置設計技術、実験を行う上での必要な心構えや、安全に対する配慮等多岐に渡り指導していただき、心より感謝いたします。

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム高度専門技術者辺見政浩氏にはクリーンルームの使い方や微細加工技術等を非常に丁寧に指導して頂きました。特に電子ビーム描画装置を用いた微細加工技術は本研究を進める上で無くてはならない技術でした。心より感謝いたします。

その他、修士まで共に研究室生活を送った同期の皆さん、秘書の中田花林さん、二宮百合子さん、研究室の修士、学部学生の皆さんには、実験、及び研究室生活等において大変多くの助けを頂きました。皆様のおかげで研究室生活を実りあるものとすることができました。心より感謝しております。

最後に、長きに渡る学生生活を経済、及び精神的面から支えてくれた父：弘，母：多喜子，そして研究活動を行う上での最も重要な精神的支えとなってくれた妻：鈴木麻樹さんに心からの感謝を表して本論文を結びます．

2018 年 3 月

研究業績

査読付き投稿論文

<筆頭著者論文>

1. **H. Suzuki**, T. Kaneko, Y. Shibuta, M. Ohno, Y. Maekawa and T. Kato, “Wafer-scale fabrication and growth dynamics of suspended graphene nanoribbon arrays”, Nature Communications **7**, 11797 (2016).
2. **H. Suzuki**, T. Kato, and T. Kaneko, “Improvement of electrical device performances for graphene directly grown on a SiO₂ substrate by plasma chemical vapor deposition”, Plasma Fusion Res. **9**, 1206079 (2014).

<共著者論文>

1. T. Kato, B. Xu, **H. Suzuki**, and T. Kaneko, “Fabrication of Au nanoparticle- decorated standing graphene / carbon paper composite”, JSM Nanotechnol. Nanomed. **2**, 1018 (2014).
2. T. Kato, M. Morikawa, **H. Suzuki**, B. Xu, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, “Catalyst-free growth of high-quality graphene by high- temperature plasma reaction”, J. Nanosci. Nanotechnol. **1**, 2 (2013).

国際会議口頭発表

1. **H. Suzuki**, T. Kato, and T. Kaneko, “Growth of Suspended Graphene Nanoribbons and its Optoelectronic Application”, 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials, H-1-06, Miyagi, Japan (September 2017).
2. **H. Suzuki**, T. Kato, and T. Kaneko, “Large Scale Fabrication of Suspended Graphene Nanoribbon Arrays”, Compound Semiconductor Week 2016, Th C2-4, Toyama, Japan (June 2016).

国際会議ポスター発表

1. **H. Suzuki**, T. Kato, and T. Kaneko, “Wafer-scale integration of suspended graphene nanoribbon and its non-volatile optical memory operation”, iPlasmaNano-VII, Antwerp, Belgium (July 2017).
2. **H. Suzuki**, T. Kato, and T. Kaneko, “Optoelectronic properties of densely aligned suspended graphene nanoribbons array fabricated by plasma CVD”, The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, I25, Vienna, Austria (August 2016).
3. **H. Suzuki**, T. Kato, and T. Kaneko, “Fabrication of densely aligned suspended graphene nanoribbons array by plasma CVD and its growth mechanism”, The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, P167, Nagoya, Japan (June 2015).
4. **H. Suzuki**, T. Kato, and T. Kaneko, “High yield synthesis of densely aligned suspended graphene nanoribbons array by plasma CVD”, Sixth Graphene and 2D Materials Satellite Symposium, GSS P-12, Nagoya, Japan (June 2015).
5. **H. Suzuki**, T. Kato, T. Kaneko, “Improvement of growth yield for graphene nanoribbons

- by plasma chemical vapor deposition” The Joint Symposium of 9th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics, and 6th International Workshop on Nanostructures & Nanoelectronics, P-17, Miyagi, Japan (March 2015).
6. **H. Suzuki**, T. Kato, and T. Kaneko, “Effects of plasma on growth of suspended graphene nanoribbon from nickel nanobar under rapid heating plasma CVD”, The 15th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, M34, California, USA (June 2014).
 7. **H. Suzuki**, T. Kato, and T. Kaneko, “Direct synthesis of structure controlled graphene on substrate by diffusion plasma CVD”, The 12th Asia Pacific Physics Conference, D2-PMo-9, Chiba, Japan, (July 2013).
 8. **H. Suzuki**, T. Kato, and T. Kaneko, “Direct growth of hexagonal-domain graphene on SiO₂ substrate by rapid heating plasma CVD”, The 14th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, P306, Espoo, Finland, (June 2013).

国内学会・シンポジウム口頭発表

1. **鈴木 弘朗**, 金子 俊郎, 澁田 靖, 大野 宗一, 前川 侑毅, 加藤 俊顕, “架橋グラフェンナノリボンアレイのウェハースケール高集積化合成と光電子デバイス応用”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-B6-9, 神奈川, 2017 年 3 月. — (招待講演)
2. **鈴木 弘朗**, 金子 俊郎, 澁田 靖, 大野 宗一, 前川 侑毅, 加藤 俊顕, “架橋グラフェンナノリボンアレイのウェハースケール高集積化合成”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 16a-A33-5, 新潟, 2016 年 9 月.
3. **H. Suzuki**, T. Kaneko, Y. Shibuta, M. Ohno, Y. Maekawa, T. Kato” Wafer-scale integration of suspended graphene nanoribbons and its growth mechanisms”, 第 51 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 1-5, 北海道, 2016 年 9 月.
4. **H. Suzuki**, T. Kaneko, T. Kato, “Large scale synthesis of densely-aligned suspended graphene nanoribbons array by plasma CVD”, 第 49 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 1-3, 福岡, 2015 年 9 月. **H. Suzuki**, T. Kato, T. Kaneko, “High Yield Synthesis of Graphene Nanoribbon by Plasma CVD”, 第 24 回日本 MRS 年次大会, A-P11-010, 神奈川, 2014 年 12 月. — (口頭発表, 査読有)
5. **鈴木 弘朗**, 加藤 俊顕, 金子 俊郎, “プラズマ CVD 中グラフェンナノリボン合成におけるプラズマ効果”, PLASMA CONFERENCE 2014, 20pF-2, 新潟, 2014 年 11 月.
6. **鈴木 弘朗**, 加藤 俊顕, 金子 俊郎, “架橋グラフェンナノリボンアレイの高効率合成”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-B3-7, 北海道, 2014 年 9 月.
7. **鈴木 弘朗**, 加藤 俊顕, 金子 俊郎, “ニッケルナノバー触媒からのグラフェンナノリボン析出合成におけるプラズマ効果”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20p-E2-1, 神奈川, 2014 年 3 月.
8. **H. Suzuki**, T. Kato, T. Kaneko, “Effects of Plasmas on the Direct Growth of High-Quality Monolayer Graphene on SiO₂ Substrate by Rapid-Heating Plasma CVD”, P-O10-010, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 神奈川, 2013 年 9 月.
9. **H. Suzuki**, T. Kato, T. Kaneko, “High-quality monolayer graphene directly synthesized on insulating substrate by rapid-heating plasma CVD”, 平成 25 年度電気関係学会東北支部連合大会, 1B02, 福島, 2013 年 8 月.

国内学会・シンポジウムポスター発表

1. **H. Suzuki**, T. Kaneko, T. Kato” Wafer-scale integration of suspended graphene nanoribbons for non-volatile optical memory application”, 第 53 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2P-26, 京都, 2017 年 9 月.
2. **鈴木 弘朗**, 加藤 俊顕, 金子 俊郎, “急速加熱プラズマ CVD 成長架橋グラフェンナノリボンの合成機構解明と光電子デバイス応用”, プラズマ・核融合学会 第 33 回年会, 29aP09, 宮城, 2016 年 11 月.
3. **鈴木 弘朗**, 加藤 俊顕, 金子 俊郎, “プラズマ CVD によるグラフェンナノリボンの架橋合成機構”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13a-P12-1, 神奈川, 2015 年 3 月.
4. **H. Suzuki**, T. Kato, T. Kaneko, “The growth of high density aligned graphene nanoribbons array from nickel nanobar under rapid heating plasma CVD” 第 47 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2P-23, 愛知, 2014 年 9 月.
5. **H. Suzuki**, T. Kato, T. Kaneko, “Plasma effects on growth of graphene nanoribbon from nickel nanobar under rapid heating plasma CVD”, 第 46 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 3P-37, 東京, 2014 年 3 月.
6. **鈴木 弘朗**, 加藤 俊顕, 金子 俊郎, “急速加熱プラズマ CVD におけるグラフェン及びグラフェンナノリボンの成長機構”, 第 7 回応用物理学会プラズマエレクトロニクスインキュベーションホール, 静岡県, 2013 年 9 月.
7. **H. Suzuki**, T. Kato, T. Kaneko, “Growth mechanism for graphene and graphene nanoribbon under rapid-heating plasma CVD”, 第 45 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2P-5, 大阪, 2013 年 8 月.

その他

1. “東北大学 学際高等研究教育院 博士研究教育院生”, 2015 年 4 月 1 日～現在.
2. “大学院第一種奨学金における特に優れた業績による返還免除 全額免除”, 日本学生支援機構, 2015 年 5 月 31 日.
3. 東北大学工学研究科 MIT 派遣プロジェクト 派遣学生”, 2015 年 11 月 15 日~12 月 18 日.
4. “日本学術振興会 特別研究員 DC2”, 2016 年 4 月 1 日～現在.

受賞歴等

1. “若手奨励賞” 第 53 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, **鈴木 弘朗**, 2018 年 3 月 10 日. -(受賞決定)
2. “講演奨励賞”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, **鈴木 弘朗**, 2017 年 3 月 14 日.
3. “若手学会発表賞”, プラズマ・核融合学会 第 33 回年会, **鈴木 弘朗**, 2016 年 12 月 2 日.
4. “Poster Award”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, **H. Suzuki**, T. Kato, T. Kaneko, 2015 年 4 月 1 日
5. “奨励賞”, 第 24 回日本 MRS 年次大会, **H. Suzuki**, 2015 年 1 月 9 日.
6. “優秀ポスター賞”, 第 7 回応用物理学会プラズマエレクトロニクス インキュベーションホール, **H. Suzuki**, 2013 年 9 月 27 日.